

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTEE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES
COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION
DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR
JACQUES HUOT

ETUDE DU DEUXIEME COEFFICIENT DU VIRIEL
DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DE GAZ ATOMIQUES
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Mars 1984

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Dr Tapan K. Bose, professeur au département de Physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Ses conseils judicieux et son constant soutien m'ont guidé et encouragé tout au long de ce travail.

Je désire également remercier tous les membres du groupe de recherche sur les diélectriques. Leurs conseils et leurs encouragements ont toujours été appréciés.

Je remercie sincèrement tout le personnel de l'atelier de mécanique de notre Université. La grande qualité de leur travail et leur dévouement m'ont été d'une aide précieuse. Je veux aussi remercier le Dr. Jerzy Sochanski pour son aide dans la programmation.

Je remercie l'ensemble des professeurs du département de Physique pour l'enseignement de qualité qu'ils m'ont prodigué.

Enfin, je remercie mesdames Ginette Huot Baron, Suzanne Huot Filteau pour la dactylographie de ce mémoire.

RESUME

La connaissance précise du deuxième coefficient viriel de la constante diélectrique (B_ϵ) des gaz, donne des renseignements sur les interactions entre deux molécules. En particulier, la mesure de B_ϵ des gaz atomiques à différentes températures nous permet d'évaluer la polarisabilité de deux atomes en collision. Nous avons donc mesuré le B_ϵ d'hélium et du néon à 77°K et 303°K ainsi que celui de l'argon à 192°K et 303°K.

Afin de mesurer B_ϵ avec le maximum de précision nous avons adopté la méthode directe d'évaluation de B_ϵ tel que développée par Buckingham et al. Nous avons également mesuré à basse pression (moins de 200psi) la valeur de A_ϵ , le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique.

Pour chaque gaz, nous avons comparé nos mesures expérimentales de B_ϵ avec les valeurs de B_ϵ déduites des calculs ab initio de polarisabilité. On constate que les valeurs expérimentales et les valeurs calculées concordent pour l'hélium.

L'accord est également bon pour le néon. Enfin, pour l'argon, les valeurs mesurées et celles calculées sont assez loin l'une de l'autre.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	iii
TABLE DES MATIERES	iv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : <u>THEORIE</u>	4
1.1 Les coefficients du viriel de la constante diélectrique	4
1.2 Dérivation de B_{ϵ} pour une substance non-polaire	12
1.3 Effets quantiques	16
1.3.1 Longue portée	19
1.3.2 Courte portée	21
CHAPITRE II : <u>PROCEDURE EXPERIMENTALE</u>	25
2.1 Détermination de A_c et de B_p	25
2.2 Méthode absolue de détermination de B_t	29

	PAGE
2.3 Méthode directe d'évaluation de B_c	30
2.3.1 Méthodes d'expansion	30
2.3.2 Méthode de BUCKINGHAM et al	31
2.4 Approche expérimentale	33
2.4.1 Expansion du gaz de la cellule A vers la cellule B	33
2.4.2 Expansion du gaz de la cellule B vers la cellule A	38
CHAPITRE III : <u>EQUIPEMENT EXPERIMENTAL</u>	40
3.1 Description du montage	40
3.2 Cellules	42
3.2.1 Corps de la cellule et du condensateur.	43
3.2.2 Connections électriques	47
3.3 Pont de capacité à transformateur	47
3.4 Référence à température contrôlée	54
3.5 Valves	54
3.6 Enceinte des cellules (bain)	59
3.6.1 Température de pièce	59
3.6.2 Température cryogénique	59
3.7 Contrôle de la température	61
3.7.1 Température de pièce	61
3.7.2 Température cryogénique	64

	PAGE
3.8 Thermomètres	65
3.8.1 Thermomètre de température ambiante . .	65
3.8.2 Thermomètre cryogénique	65
3.9 Détecteur de pression	67
3.9.1 Principe de fonctionnement	67
3.9.2 Calibration	70
3.10 Compresseur manuel	71
3.11 Détecteur de fuites	72
3.12 Température ambiante	74
3.13 Liste des appareils	77
CHAPITRE IV : <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	78
4.1 Formule de travail	78
4.2 Facteurs de corrections	84
4.3 Mesures de A_{ϵ} et de B_p	91
4.4 Mesures de B_{ϵ} et de C_{ϵ}	110
4.4.1 Traitement des mesures expérimentales .	110
4.4.2 Résultats détaillés	113
CHAPITRE V : <u>DISCUSSION</u>	164
5.1 Méthodes expérimentales pour déterminer la trace	164
5.2 Hélium	167
5.3 Néon	170
5.4 Argon	173

PAGE

APPENDICE A : <u>DERIVATION D'UNE AUTRE FORME</u>	
<u>DE L'EQUATION CLAUSSIUS-MOSSOTTI</u>	176
APPENDICE B : <u>TRAITEMENT DES DONNEES</u>	178
APPENDICE C : <u>CALCUL DE A_{ϵ} ET B_p ET</u>	
<u>DE LEURS INCERTITUDES</u>	179
APPENDICE D : <u>CALCUL DE B_{ϵ} ET C_{ϵ} ET</u>	
<u>DE LEURS INCERTITUDES</u>	182
D.1 Détermination de B_{ϵ} et de son incertitude	183
D.2 Détermination de C_{ϵ} et de son incertitude	184
APPENDICE E : <u>POTENTIEL UTILISE</u>	186
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189

INTRODUCTION

L'étude de la constante diélectrique des gaz atomiques sous pression nous permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire et les interactions moléculaires. Plus spécifiquement, l'analyse de la constante diélectrique nous renseigne sur la polarisabilité du gaz. En effet, au milieu du 19ième siècle Mossotti⁽¹⁾, puis indépendamment Clausius⁽²⁾, ont dérivé une expression reliant la constante diélectrique statique ϵ avec la polarisabilité α . C'est l'équation Clausius-Mossotti.

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right)\frac{1}{d} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)N\alpha \quad (I.1)$$

où d est la densité molaire et N le nombre d'Avogadro. Lorsque la densité est élevée cette équation n'est plus exacte car cette relation ne tient pas compte des interactions moléculaires. A densité élevée, on peut faire un développement en série de puissances de la densité. On obtient

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right)\frac{1}{d} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}d + C_{\epsilon}d^2 + \dots \quad (I.2)$$

où A_{ϵ} est le premier coefficient viriel diélectrique et représente l'interaction d'une molécule avec le champ externe. B_{ϵ} est le deuxième coefficient viriel diélectrique et est dû aux interactions entre deux molécules. De façon similaire, C_{ϵ} représente les interactions entre trois molécules et ainsi de suite.

Le but principal de notre travail est la mesure du deuxième coefficient du viriel B_ϵ pour les gaz atomiques. En effet, dans le prochain chapitre nous verrons que l'expression théorique de B_ϵ contient deux parties: une partie produite par l'interaction entre les moments dipolaires induits par le champ externe et une autre partie qui tient compte du moment dipolaire total des atomes en collision même lorsque le champ externe est nul. Cette dernière partie est la plus importante pour des gaz polaires. Cependant pour les gaz atomiques, qui sont non-polaires, cette partie est nulle et B_ϵ n'est fonction que de la première partie c'est-à-dire de l'interaction entre les moments dipolaires induits par le champ externe. L'intérêt des gaz atomiques est alors que l'on peut mesurer expérimentalement cette contribution sans que celle-ci ne soit masquée par celle venant du moment dipolaire total des atomes en collision comme dans le cas des gaz multipolaires.

Un autre avantage de travailler sur les gaz atomiques est que les calculs théoriques de B_ϵ sont relativement simples car on ne tient compte que d'un seul effet. De plus, la forme assez simple de ces atomes facilite également le calcul.

On note, en dérivant l'expression de B_ϵ , que ce coefficient est fonction de la température. Cependant, jusqu'à présent les

mesures de ce coefficient, pour les gaz atomiques, n'ont été faites qu'à des températures de pièce. La connaissance de la valeur de B_e sur une grande plage de température nous permettra d'avoir beaucoup plus d'informations sur les paramètres moléculaires des gaz étudiés. En particulier, on peut ainsi tester l'expression du tenseur de polarisabilité de deux atomes en collision.

Dans le cadre de ce travail nous avons mesuré le B_e de: l'hélium à 303 et 77°K, le néon à 303 et 77°K et l'argon à 303 et 192°K.

Le présent exposé comprend 5 chapitres. Au chapitre I nous donnons la théorie classique et quantique de B_e . Au chapitre II on voit les diverses méthodes pour mesurer B_e , particulièrement la méthode directe que nous employons. Dans le chapitre III on trouve la description des divers appareils requis pour effectuer nos mesures. Le chapitre IV est consacré à la présentation de nos résultats expérimentaux. La discussion de nos résultats en fonction des théories existantes est faite au chapitre V.

CHAPITRE I

THEORIE

Dans ce chapitre nous déduirons l'expression théorique du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique B_ϵ .

Nous commencerons par un traitement classique basé sur un développement statistique dû à Buckingham et Pople⁽³⁾. Nous verrons ensuite que le traitement classique ne suffit pas pour expliquer les résultats expérimentaux de B_ϵ des gaz atomiques. Nous exposerons alors succinctement quelques méthodes quantiques des divers auteurs qui ont essayés d'expliquer les résultats expérimentaux.

1.1 Les coefficients viriels de la constante diélectrique

Pour obtenir l'expression des coefficients du viriel de la constante diélectrique, considérons un milieu diélectrique homogène et isotrope de forme sphérique. La polarisation de cette sphère sera donnée par

$$4\pi \vec{P} = (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (1.1)$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu et \vec{E} est le champ électrique macroscopique moyen dans la sphère. Il serait plus commode de trouver l'expression de \vec{P} en fonction du champ externe \vec{E}_0 . Il nous faut donc relier le champ moyen macroscopique dans la sphère \vec{E} au champ externe \vec{E}_0 . Pour notre échantillon de forme sphérique cette relation est

$$\vec{E} = \left(\frac{3}{\epsilon + 2} \right) \vec{E}_0 \quad (1.2)$$

En combinant (1.1) et (1.2) nous avons la relation entre la polarisation du diélectrique et le champ externe

$$\vec{P} = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \vec{E}_0 \quad (1.3)$$

Calculons maintenant le champ qui agit sur une molécule c'est à dire le champ local. Pour ce faire considérons une sphère de Lorentz: dans le spécimen macroscopique on choisit une sphère microscopique assez grande pour avoir les mêmes propriétés diélectriques que l'échantillon macroscopique. Si on calcule alors le champ local \vec{E}_{loc} en fonction du champ macroscopique dans le diélectrique on trouve

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \left(\frac{4\pi}{3} \right) \vec{P} \quad (1.4)$$

En combinant (1.4), (1.2) et (1.3) on trouve

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0$$

Donc, pour un échantillon sphérique, le champ local est égal au champ externe.

Considérons un ensemble de N_A molécules (N_A ext le nombre d'Avogadro) dans un volume molaire V_m et situé dans un champ externe \vec{E}_0 . Le moment dipolaire macroscopique est donné par

$$\vec{M}(\vec{E}_0) = \vec{P}V_m = \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m \left(\frac{3}{4\pi} \right) \vec{E}_0 \quad (1.5)$$

On a vu dans l'introduction (I.1) que le terme $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]V_m$ représente la fonction Clausius-Mossotti. Celle-ci est donc donnée par la composante, suivant l'axe de \vec{E}_0 , du moment dipolaire total moyen $\langle \vec{M}(\vec{E}_0) \rangle$ lorsque \vec{E}_0 tend vers zéro

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m = \frac{4\pi}{3} \lim_{\vec{E}_0 \rightarrow 0} \frac{\langle \vec{M}(\vec{E}_0) \rangle}{\vec{E}_0} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\partial \langle \vec{M}(\vec{E}_0) \rangle}{\partial \vec{E}_0} \right)_{E_0=0} \quad (1.6)$$

où la moyenne est prise sur toutes les orientations et est donnée par

$$\langle \vec{M}(\vec{E}_0) \rangle = \frac{\int [\vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \hat{e}] \exp\{-[U - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0]/kT\} d\tau}{\int \exp\{-[U - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0]/kT\} d\tau} \quad (1.7)$$

ici $\vec{M}(\tau, \vec{E}_0)$ est le moment dipolaire instantané de l'échantillon inclus dans les coordonnées moléculaires τ , U est l'énergie potentielle due aux forces intermoléculaires et \hat{e} est un vecteur unitaire dans la direction de \vec{E}_0 . L'intégrale sur $d\tau$ est faite sur toute les directions et sur toutes les orientations des molécules.

Si on effectue la dérivée partielle du moment dipolaire macroscopique par rapport à E_0 lorsque $E_0 = 0$ on obtient

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \vec{M}(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \right\rangle &= \frac{\int \left[\frac{\partial \vec{M} \cdot \hat{e}}{\partial E_0} \right]_{E_0=0} \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \\ &+ \frac{1}{kT} \frac{\int (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \\ &- \frac{1}{kT} \left[\frac{\int (\vec{M} \cdot \hat{e}) \exp(-U/kT) d\tau}{\int \exp(-U/kT) d\tau} \right]^2 \end{aligned}$$

Ceci s'écrit plus simplement comme

$$\left\langle \frac{\partial \vec{M}(\vec{E}_0)}{\partial E_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \vec{M} \cdot \hat{e}}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \langle (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \rangle - \frac{1}{kT} \langle (\vec{M} \cdot \hat{e}) \rangle^2 \quad (1.8)$$

De plus, on sait que

$$\vec{M} \cdot \hat{e} = M \cos \theta \quad (1.9)$$

où θ est l'angle entre \vec{M} et \vec{E}_0 .

Avec (1.9) on trouve

$$\begin{aligned} \langle (\vec{M} \cdot \hat{e}) \rangle^2 &= \langle M \rangle^2 \langle \cos \theta \rangle^2 \\ \langle (\vec{M} \cdot \hat{e})^2 \rangle &= \langle M^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

Mais,

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= 0 \\ \langle \cos^2 \theta \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{2\pi(2/3)}{2\pi(2)} = 1/3 \end{aligned} \quad (1.11)$$

En plaçant (1.11) dans (1.8) on a

$$\left\langle \frac{\partial \vec{M}(\vec{E}_0)}{\partial \vec{E}_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \vec{M} \cdot \hat{e}}{\partial \vec{E}_0} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle M^2 \rangle \quad (1.12)$$

Le premier terme du membre de droite représente l'effet du champ externe qui polarise les molécules. Le second terme tient compte de l'effet statistique des dipôles permanents et induits qui tendent à s'aligner dans la direction du champ externe en recherchant la position d'énergie la plus basse. Ce dernier terme est important pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent. Cependant, même pour une molécule n'ayant pas de dipôle permanent, ce terme n'est pas nécessairement nul car il tient compte de la contribution des dipôles induits par les multipôles. Le moment total de l'ensemble des N_A molécules est la somme des moments de chaque molécule.

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{N_A} \vec{\mu}_i \quad (1.13)$$

L'équation (1.12) devient alors

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = \frac{4\pi N_A}{3} \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \cdot \vec{e} \right\rangle_{E_0=0} + \frac{1}{3kT} \sum_{i=1}^{N_A} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_1 \rangle \quad (1.14)$$

Or, par le développement viriel, la fonction Clausius-Mossotti est exprimée en série de puissances inverses du volume molaire V_m

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_m} + \frac{C_\epsilon}{V_m^2} + \dots \quad (1.15)$$

Où A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ ..., sont les différents coefficients du viriel de la constante diélectrique. Le premier coefficient A_ϵ tient compte de l'interaction d'une molécule avec le champ externe. Le deuxième coefficient B_ϵ représente l'interaction entre deux molécules, le troisième coefficient C_ϵ représente l'interaction entre trois molécules et ainsi de suite.

Pour trouver l'expression de A_ϵ , comparons les équations (1.14) et (1.15). On obtient

$$A_\epsilon = \left(\frac{4\pi}{3} \right) N_A \left(\alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (1.16)$$

où α_0 est la polarisabilité totale d'une molécule isolée et son moment dipolaire. Les gaz que nous étudions (He, Ne, Ar) sont non-polaires, c'est à dire qu'ils ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Donc $\mu_0 = 0$ et l'expression de A_ϵ devient

$$A_\epsilon = \left(\frac{4\pi}{3} \right) N_A \alpha_0 \quad (1.17)$$

Pour obtenir l'expression de B_ϵ nous enlevons à la fonction Clausius-Mossotti la contribution apportée par A_ϵ et nous prenons la limite lorsque la densité est nulle, c'est-à-dire lorsque V_m est infini.

$$\begin{aligned} B_\epsilon &= \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\{ V_m \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] V_m - A_\epsilon \right\} \\ &= \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{4\pi N_A V_m}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_0 + \frac{1}{3kT} \sum_{i=1}^{N_A} \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_1 \rangle - \mu_0^2 \right\} \quad (1.18) \end{aligned}$$

Si V_m est grand, la probabilité qu'une autre molécule que la molécule de référence ait ses coordonnées de translation et de rotation τ_i dans un domaine $d\tau_i$ autour de la molécule 1 est donnée par

$$(\Omega V_m)^{-1} \exp(-U_{1i}/kT) d\tau_i$$

où U_{1i} est le potentiel intermoléculaire et $\Omega V_m = \int d\tau_i$ tel que Ω est l'intégrale sur les coordonnées angulaires. La probabilité qu'une troisième molécule soit présente est proportionnelle à V_m^{-2} et elle ne contribue pas à B_ϵ . En sommant (1.18) sur les probabilités que les molécules 2,...N soient près de la molécule 1 on obtient

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left[\left[\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \right] \cdot \hat{e}^{-\alpha_0} \right] + \left[\frac{1}{3kT} \vec{\mu}_1 \cdot (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2) - \mu_0^2 \right] \exp(-U_{12}/kT) d\tau_2 \quad (1.19)$$

On peut écrire cette équation sous une forme plus symétrique

$$B_\epsilon = \frac{4 N_A}{3} \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e}^{-\alpha_0} \right] + \frac{1}{3kT} \left[\frac{1}{2} [\vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_2] - \mu_0^2 \right] \exp \left[-U_{12}/kT \right] d\tau_2 \quad (1.20)$$

1.2 Dérivation de B_ϵ pour une substance non-polaire.⁽³⁾

Comme dans notre travail nous mesurons B_ϵ pour des gaz non-polaires, nous sommes particulièrement intéressés d'obtenir l'expression de B_ϵ pour de tels gaz. Pour une molécule non-polaire on a $\mu_0 = 0$. L'équation (1.20) devient alors

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N_A}{3\Omega} \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right] + \frac{1}{6kT} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 \exp(-U_{12}/kT) d\tau_2 \quad (1.21)$$

On voit que B_ϵ comprend deux parties: la première $\left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right]$ est produite par l'interaction entre les moments dipolaires induits par le champ externe, la seconde $\frac{1}{6kT} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2$ existe lorsqu'une paire de molécules en interaction possède un moment dipolaire résultant même en absence de champ externe.

Cependant, pour un gaz mono-atomique, comme dans notre cas, le terme $(\mu_1 + \mu_2)$ est identiquement zéro par symétrie. Donc, pour un gaz mono-atomique non-polaire seul le terme $\left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right]$ contribue à B_ϵ .

On peut calculer ce terme en utilisant l'approximation du dipole ponctuel. On arrive alors au modèle classique dipôle induit-dipôle (DID).

On a donc

$$B_{\epsilon}^{DID(T)} = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right] \text{EXP}(-U_{12}/kT) d\tau_2 \quad (1.22)$$

En supposant que la polarisabilité moléculaire est isotrope, le moment dipolaire μ_1 de la molécule 1 sera

$$\vec{\mu}_1 = \alpha (\vec{E}_0 + \vec{F}_1) \quad (1.23)$$

où \vec{F}_1 , est le champ, dû aux autres moments dipolaires, au centre de la molécule 1. Comme B_{ϵ} est l'interaction entre paires, considérons une autre molécule (molécule 2) pour laquelle on aura une équation similaire à (1.23).

$$\mu_2 = \alpha \vec{E}_0 + \vec{F}_2 \quad (1.24)$$

En prenant un système cartésien d'axes, où l'axe Z joint les centres des molécules, et en utilisant le champ dû à un dipole on obtient

$$\vec{\mu}_1 = \left(\frac{\alpha E_{0x}}{1 + \alpha r^{-3}}, \frac{\alpha E_{0y}}{1 + \alpha r^{-3}}, \frac{\alpha E_{0z}}{1 - 2\alpha r^{-3}} \right) \quad (1.25)$$

où r est la distance intermoléculaire. Pour $\vec{\mu}_2$ l'expression est similaire. De (1.25) on peut calculer $\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0}$. On obtient alors

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \right) \cdot \hat{e} = \frac{\alpha}{1+\alpha r^{-3}} (e_x^2 + e_y^2) + \frac{\alpha e_z^2}{1-2\alpha r^{-3}} \quad (1.26)$$

En prenant la moyenne sur toutes les directions \hat{e} du champ externe on a

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \right) \cdot \hat{e} = \alpha(r) + \left(\frac{2\alpha^3 r^{-6}}{(1+\alpha r^{-3})(1-2\alpha r^{-3})} \right) \quad (1.27)$$

On constate que le second terme a une singularité artificielle à $r^3 = 2\alpha_0$. Mais, à cette distance l'approximation du dipole n'est plus valable car la molécule est dans la partie répulsive du champ intermoléculaire. Cette approximation n'est valable que pour r suffisamment grand. Au dénominateur on peut donc négliger les termes r^{-3} devant l'unité. On remplace donc le dénominateur par l'unité. L'équation (1.22) s'écrit alors

$$B_{\epsilon}^{DID}(T) = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \{(\alpha(r) - \alpha_0) + 2\alpha^3 r^{-6} \exp(-U_{12}/kT)\} d\tau_2 \quad (1.28)$$

Dans l'approximation (DID) le dipole est ponctuel, donc $\alpha(r)$ n'est pas une fonction de r mais bien une constante égale à α_0

On a

$$\alpha(r) - \alpha_0 = \alpha_0 - \alpha_0 = 0 \quad (1.29)$$

Et l'équation (1.28) devient

$$B_{\epsilon}^{\text{DID}}(T) = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int 2\alpha_0^3 r^{-6} \text{EXP}(-U_{12}/kT) d\tau_2 \quad (1.30)$$

L'expression (1.30) a été dérivée par Buckingham et Pople⁽³⁾ Pour calculer $B_{\epsilon}^{\text{DID}}(T)$ ils ont utilisé un potentiel réaliste, le potentiel Lennard-Jones 6-12.

$$U(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.31)$$

où ϵ_0 est la profondeur du puits de potentiel et r_0 représente le diamètre moléculaire ($U(r_0)=0$).

Avec le potentiel tel que spécifié en (1.31) on ne peut résoudre analytiquement l'intégrale (1.30). Afin de résoudre numériquement cette intégrale, Buckingham et Pople ont exprimé cette intégrale comme étant:

$$B_{\epsilon}^{\text{DID}}(T) = \frac{8\pi^2 N_A^2 \alpha_0^3}{3r_0^3} Y^4 H_6(Y) \quad (1.32)$$

où $Y = 2(\epsilon_0/kT)^{\frac{1}{2}}$ et la fonction $H_n(Y)$ est une somme infinie de fonctions gamma (Γ). Buckingham et Pople⁽⁴⁾ ont tabulé $H_n(Y)$ pour $n=6$ à 17 et $Y=0.6$ à 32. Grâce à cette fonction $H_n(Y)$ ils ont ainsi pu résoudre numériquement l'équation (1.30).

1.3 Effets quantiques

Par l'équation (1.32) on peut calculer B_ϵ dans l'approximation DID pour tous les gaz atomiques. Cependant, si on compare ce calcul avec les valeurs de B_ϵ mesurées en autres par Orcutt et Cole⁽⁵⁾, Kirouac et Bose⁽⁶⁾. On voit que la valeur de B_ϵ mesurée est toujours inférieure à la valeur calculée dans l'approximation DID. De plus, pour l'hélium et le néon la valeur de B_ϵ mesurée est négative alors que l'équation (1.32) donnera toujours un terme positif. Donc, l'approximation DID n'est pas valable. Mais, avant d'examiner les corrections à apporter au modèle DID voyons quelques définitions utiles.

Pour un gaz monoatomique l'expression de B_ϵ est donnée par

$$B_\epsilon(T) = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int \left[\frac{1}{2} \left[\frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \right] \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right] \text{EXP}(-U_{12}/kT) d\tau_2 \quad (1.33)$$

Mais, pour un gaz atomique, par symétrie on voit que la polarisabilité ne dépend que de r . En se rappelant que

$$d\tau_2 = d\Omega dV \quad (1.34)$$

on peut immédiatement intégrer (1.33) sur les angles, et on trouve

$$B_{\epsilon}(T) = \frac{4\pi N_A^2}{3} \int \frac{1}{2}(\alpha_{12} - 2\alpha_0) \exp(-U_{12}/kT) 4\pi r^2 dr$$

où

$$\alpha_{12} = \left[\frac{\partial (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial \vec{E}_0} \right]_{E_0=0} \cdot \hat{e} \quad (1.36)$$

α_{12} exprime la polarisabilité de deux atomes en collisions. On appelle diatome le coomplexe quasimoléculaire formé par la collision de deux atomes. α_{12} exprime donc la polarisabilité du diatome. En examinant le terme $(\alpha_{12} - 2\alpha_0)$ on constate qu'il exprime la différence de polarisabilité entre le diatome et la polarisabilité des deux atomes isolés. Cette différence peut être exprimée comme étant la trace d'un tenseur. Pour un diatome, le tenseur de polarisabilité s'exprime par

$$\alpha_{12} - 2\alpha_0 = \begin{bmatrix} \alpha_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

où α_{\parallel} et α_{\perp} sont respectivement les polarisabilités du diatome dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe intermoléculaire. Sous une transformation unitaire, ce tenseur a deux invariants: la trace $\mathcal{a}(r)$ et l'anisotropie $\gamma(r)$ définies comme

$$\mathcal{a}(r) = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \quad (1.38)$$

$$\gamma(r) = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad (1.39)$$

En combinant (1.35), (1.37) et (1.38) on obtient

$$B_{\xi}(T) = \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^{\infty} \mathcal{a}(r) \exp(-U_{12}/kT) r \, dr \quad (1.40)$$

Le calcul DID tel qu'effectué à la section 1.2 donne

$$\mathcal{a}(r) = \frac{4\alpha^3}{r} \quad (1.41)$$

Au début de la présente section nous avons vu que le calcul DID était incorrect. En effet cette approximation néglige les interactions de courte et de longue portée sur la polarisabilité diatomique.

1.3.1 Longue portée

L'effet d'interactions à longue portée sur la polarisabilité a tout d'abord été étudié par Jansen et Mazur⁽⁷⁾ qui ont effectué les premiers calculs quantiques de la polarisabilité des diatomes. Ils ont démontré que les corrections quantiques s'annulent au premier ordre de perturbation et contribuent seulement à partir du deuxième ordre de perturbation (terme en r^{-6}). Or, on a vu que dans le calcul DID il n'y avait également contribution qu'à partir du second ordre. Donc, la correction quantique est du même ordre de grandeur que le terme DID.

Il est commode de représenter $\alpha(r)$ comme

$$\alpha(r) = \frac{A_6}{r^6} \quad (1.42)$$

Le problème est alors de calculer A_6 en tenant compte des effets quantiques à longue portée. Comme on a vu précédemment Jansen et Mazur⁽⁷⁾ furent les premiers à faire un tel calcul. Buckingham⁽⁸⁾ puis Certain et Fortune⁽⁹⁾ ont également effectué ce calcul de A_6 . Par exemple Certain et Fortune⁽⁹⁾ en utilisant les techniques variationnelles ont pu obtenir l'expression du tenseur de polarisabilité. De là, ils ont pu calculer la valeur de A_6 .

Cependant, en incluant les effets quantiques de longue portée, les auteurs⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ont constaté qu'au lieu de diminuer la valeur de B_ϵ , et même de la rendre négative pour l'hélium et le néon, le calcul ne faisait que rendre la valeur de B_ϵ encore plus élevée. Par exemple pour l'hélium le calcul ^{PI} nous donne $A_8 = 4\alpha_0^3$ ce qui entraîne un B_ϵ de $+0.003 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Le calcul effectué par Certain et Fortune donne $A_6 = 14.86 \alpha_0^3$ ce qui produit un B_ϵ de $+0.012$ ce qui est encore plus loin de la mesure de Kirouac et Bose⁽⁶⁾ de $-0.059 \pm 0.009 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$.

1.3.2 Courte portée

D'après ce qu'on a vu à la section précédente il est évident que l'approximation DID et les effets quantiques à longue portée sur la polarisabilité sont en désaccord avec les valeurs expérimentales de B_e pour tous les gaz. Pour résoudre ce problème considérons les interactions de courte portée.

Les calculs quantiques de la polarisabilité du diatome lorsque la distance internucléaire est faible sont très complexes. C'est pourquoi les premiers auteurs à effectuer de tels calculs l'ont fait pour un cas simple c'est à dire l'hydrogène. Citons les calculs de Kolos et Wolniewicz⁽¹⁰⁾ et de Ford et Browne⁽¹¹⁾. Cependant, pour l'hydrogène, les interactions sont trop fortes pour que les résultats soient pertinents pour les diatomes des gaz atomiques. DuPré et McTague⁽¹²⁾ ont constaté que le premier état triple excité ($^3\Sigma_u^+$) de l'hydrogène peut servir de modèle de collision de paires d'atomes de gaz rares. Après avoir effectué le calcul ils ont constaté que le changement de polarisabilité était négatif à des distances intermédiaires. Donc, ils ont démontré que B_e pouvait être négatif.

Le premier calcul concernant le diatome d'Hélium fut effectué par Lim et al⁽¹³⁾ en se basant sur la technique des perturbations de Hartree-Fock et en utilisant une base de huit orbitales gaussiennes centrées sur chaque atome. Cependant, pour de grandes séparations internucléaires le calcul montrait de sérieuses difficultés. De plus, ce calcul ne donnait pas une valeur de B_{ϵ} négative.

Par la suite Buckingham et Watts⁽¹⁴⁾ ont aussi tenté de calculer la polarisabilité du diatome d'hélium en utilisant la méthode des champs self-consistants (SCF) et la théorie de Hartree-Fock.

Ils ont cependant utilisé une base de 18 fonctions. Mais, même avec une base plus grande que celle de Lim et al⁽¹³⁾, ce calcul produit encore un B_{ϵ} positif.

Presque simultanément à Buckingham, O'Brien et al⁽¹⁵⁾ ont eux aussi calculé les polarisabilités $\alpha_{||}$ et α_{\perp} du diatome d'hélium en utilisant les mêmes techniques mais en utilisant une base gaussienne beaucoup plus grande de 30 fonctions. Cette fois-ci, le calcul donne un B_{ϵ} de $-.093 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ ce qui est consistant avec les mesures expérimentales. Ce calcul de

O'Brien et al⁽¹⁵⁾ fut le premier à donner le signe correct de B_{ϵ} pour l'hélium. Par la suite plusieurs auteurs, en utilisant la même technique (SCF), ont trouvés des résultats similaires pour la polarisabilité du diatome d'hélium. Citons Fortune et Certain⁽¹⁶⁾, Kress et Kosak⁽¹⁷⁾ et Dacre⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. En particulier Dacre⁽¹⁸⁾ a fait un calcul de la polarisabilité du diatome d'hélium en tenant compte de la corrélation électronique.

Il est facile de s'imaginer que pour les gaz atomiques plus lourds (Ne, Ar, Kr, Xe) le calcul SCF est de plus en plus difficile à mesure que le nombre d'électrons augmente. La polarisabilité du diatome de néon fut calculée d'abord par Kress et Kosak⁽¹⁷⁾. Ils trouvent un B_{ϵ} de $-.010 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ ce qui est assez loin de la valeur expérimentale de Orcutt et Cole⁽⁵⁾ de $-.3 \pm .1 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ et de celle de Vidal et Lallemand⁽²⁰⁾ de $-.22 \pm .06 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Par la suite Dacre⁽²¹⁾, en utilisant aussi la méthode SCF et en tenant compte de la corrélation électronique, calcule un B_{ϵ} de $-0.15 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$.

Le calcul pour le diatome d'argon fut effectué par Lallemand et al⁽²²⁾ et par Dacre⁽²³⁾. Le calcul de Lallemand⁽²²⁾ ne reproduit pas une trace négative à courte distance intermoléculaire.

Celui de Dacre⁽²³⁾ produit une valeur de B_{ϵ} de $0.048 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ ce qui est loin de la valeur expérimentale de Bose et Cole⁽²⁴⁾ de $0.72 \pm .12 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Signalons enfin que Dacre⁽²⁵⁾ a également calculé la polarisabilité du diatome de krypton et de xénon. Pour le krypton le calcul donne $B_{\epsilon} = 0.34 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ alors qu'expérimentalement Orcutt et Cole⁽⁵⁾ ont trouvé $6.2 \pm .3 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ et Vidal et Lallemand⁽²⁰⁾ ont eux mesuré $5.4 \pm .4 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$.

On voit donc que plus le gaz est lourd plus la méthode SCF donne un résultat éloigné de la réalité.

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous verrons tout d'abord la procédure pour déterminer expérimentalement le premier coefficient viriel diélectrique A_ϵ et le deuxième coefficient viriel de pression B_p . Nous expliquerons ensuite la méthode absolue de détermination de B_ϵ et nous verrons pourquoi cette méthode est peu appropriée. On verra enfin la méthode d'expansion de Buckingham et al⁽³⁰⁾ que nous avons utilisée.

2.1 Détermination de A_ϵ et de B_p

Nous avons vu (équation 1.2) que la fonction de Clausius-Mossotti peut être développée en série de puissances de la densité.

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = A_\epsilon d + B_\epsilon d^2 + C_\epsilon d^3 + \dots \quad (2.1)$$

On sait également que l'équation d'état d'un gaz imparfait est

$$\frac{P}{RT} = d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots \quad (2.2)$$

De cette équation, on peut exprimer, en deuxième approximation, la densité comme

$$d = \left(\frac{P}{RT} \right) - B_p \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \quad (2.3)$$

Ensuite, en troisième approximation, la densité est exprimée comme

$$d = \frac{P}{RT} - B_p \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + (2B_p^2 - C_p) \left(\frac{P}{RT} \right)^3 \quad (2.4)$$

Si, dans l'équation (2.1) on remplace d par son expression donnée par (2.4) on obtient

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_p) \frac{P}{RT} + [C_\epsilon - 2B_p(B_\epsilon - A_\epsilon B_p) - A_\epsilon C_p] \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (2.5)$$

On sait que pour les gaz atomiques, les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression (B_p et C_p) et du viriel de la constante diélectrique (B_ϵ et C_ϵ) sont petits. Donc, si on travaille à basse pression (moins de 200psi) on peut négliger dans le membre de droite de l'équation (2.5) les termes d'ordre supérieur à (P/RT) .

Il reste donc

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_p) \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (2.6)$$

Ceci est notre équation de travail pour la mesure expérimentale de A_ϵ et de B_p . En examinant cette équation, on voit que pour déterminer A_ϵ et B_p nous devons mesurer à la fois la constante diélectrique ϵ et la pression P sur un isotherme T .

La constante diélectrique est donnée par l'équation

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.7)$$

où C_0 représente la capacité d'un condensateur où il y a le vide entre les plaques et C représente la capacité du même condensateur lorsque ses plaques baignent dans un diélectrique. Pour mesurer C et C_0 on utilise un pont de capacité à transformateur très précis (section 3.3). Ceci nous permet d'évaluer la valeur de la constante diélectrique avec une précision d'une partie par million.

La pression est celle mesurée par un détecteur précis de pression (D.D.P.) (section 3.9). La résolution de cet appareil est de .001%.

La procédure expérimentale est la suivante: on mesure individuellement la capacité de chaque cellule et la pression correspondante pour des pressions allant de 200psi à environ 80psi en diminuant la pression par intervalle de 10psi environ. De l'équation (2.7) nous calculons la constante diélectrique de chaque cellule. De ceci, on peut calculer, à chaque pression, la constante diélectrique moyenne. On porte ensuite sur graphique les différentes valeurs de $\left[\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right] (RT/P)$ en fonction de (P/RT) . L'expérience est répétée au moins une fois pour chacun des gaz étudiés afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

On soumet, pour chaque gaz, les paires de mesures $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} (RT/P)$, (P/RT) au programme des moindres carrés. Celui-ci, calcule les coefficients et les incertitudes sur chacun d'eux, de la droite

$$Y = K + mX \quad (2.8)$$

$$\text{où } Y = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} (RT/P) \text{ et } X = (P/RT)$$

En plus, il nous permet, en calculant également d'autres polynômes, de nous assurer que l'équation (2.8) est le polynôme qui rend compte le mieux de nos points expérimentaux.

En comparant (2.8) et (2.6) on voit que

$$K = A_{\varepsilon} \quad (2.9)$$

$$\text{et que } m = B_{\varepsilon} - A_{\varepsilon} B_p \quad (2.10)$$

En isolant B_p on obtient

$$B_p = \frac{B_{\varepsilon} - m}{A_{\varepsilon}} \quad (2.11)$$

De (2.9) on voit que l'ordonnée à l'origine nous donne directement la valeur de A_{ε} .

La valeur de B_p est celle calculée à partir de l'équation (2.11) où m est donné par le programme des moindres carrés et B_{ε} est évalué par une autre méthode (section 2.3).

2.2 Méthode absolue de détermination de B_{ϵ}

La méthode absolue de détermination des coefficients viriels de la constante diélectrique consiste à mesurer la constante diélectrique en fonction de la pression. La densité est ensuite exprimée en termes de pression via les coefficients viriels de pression B_p et C_p . On a vu à la section (2.1) que l'équation Clausius-Mossotti devient alors (équation 2.5)

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \frac{RT}{P} = A_{\epsilon} + (B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) \left(\frac{P}{RT} \right) + \left[C_{\epsilon} - 2(B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p) - A_{\epsilon} C_p \right] \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (2.12)$$

On voit que la pente à l'origine de la courbe $\left[\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} (RT/P) \right]$ en fonction de (P/RT) nous donne la valeur de B_{ϵ} si on connaît A_{ϵ} et B_p .

Pour bien voir les désavantages de cette méthode, prenons par exemple le cas de l'argon. Pour l'argon à température de la pièce on a

$$\begin{aligned} A_{\epsilon} &= 4.142 \text{ cm}^3/\text{mole} \\ B_p &= -15 \text{ cm}^3/\text{mole} \\ \text{et } B_{\epsilon} &\approx 1 \text{ cm}^6/\text{mole}^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

De ceci on obtient

$$A_{\epsilon} B_p \approx 60 \text{ cm}^5/\text{mole}^2 \quad (2.14)$$

On s'aperçoit que B_{ϵ} n'est qu'environ 2% du terme $(B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p)$. Donc, en faisant une erreur de 2% sur B_p une erreur de 100% va résulter dans la détermination de B_{ϵ} . Or, les valeurs de B_p mesurées par différents laboratoires diffèrent entre elles par 4%. Cette méthode n'est donc pas valable pour déterminer B_{ϵ} .

2.3 Méthode directe d'évaluation de B_{ϵ}

2.3.1 Méthodes d'expansion

Afin de déterminer les coefficients viriels diélectriques sans avoir à mesurer la densité, Cole et ses collaborateurs⁽²⁶⁾ ont adapté la méthode d'expansion de Burnett⁽²⁷⁾ aux mesures diélectriques. Ils ont ainsi développé la méthode d'expansion cyclique⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾. Une variante de cette méthode a été utilisée par Buckingham et al⁽³⁰⁾. C'est cette dernière que nous avons adoptée.

2.3.2 Méthode de Buckingham et al⁽³⁰⁾

Afin de bien visualiser le principe de cette méthode considérons tout d'abord le cas idéal. On a deux cellules A et B qui ont des volumes et des capacités géométriques identiques

$$V_A = V_B = V \quad (2.15)$$

$$C_{A0} = C_{B0} = C_0$$

On remplit la cellule A de gaz à densité d tout en gardant la cellule B vide. On mesure la capacité totale des deux cellules en parallèle C_I qui est

$$C_I = C_{A1} + C_{B0} = C_1 + C_0 \quad (2.16)$$

où C_1 est la capacité lorsque la cellule A est remplie de gaz de densité d_1 . On ouvre ensuite une valve entre les deux cellules afin que le gaz se répartisse uniformément dans les deux cellules. La capacitance totale devient

$$C'_I = C_{A3} + C_{B3} = C_3 + C_3 = 2C_3 \quad (2.17)$$

où C_3 est la capacité lorsqu'une cellule est emplie de gaz de densité d_3 . Comme les volumes de A et B sont égaux on a

$$d_3 = \frac{d_1}{2} \quad (2.18)$$

Définissons maintenant D_A comme étant la différence de capacité totale avant et après l'expansion

$$D_A = C'_I - C_I \quad (2.19)$$

De (2.16) et (2.18) on a

$$D_A = 2C_3 - C_1 - C_0 \quad (2.20)$$

De la définition de la constante diélectrique (équation 2.7) on obtient

$$\frac{D_A}{C_0} = 2\epsilon_3 - \epsilon_1 - 1 \quad (2.21)$$

Ceci se réécrit

$$\frac{D_A}{C_0} = 2(\epsilon_3 - 1) - (\epsilon_1 - 1) \quad (2.22)$$

De l'appendice A on tire

$$(\epsilon_1 - 1) = A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3 + \dots \quad (2.23)$$

de la même façon

$$(\epsilon_3 - 1) = A'_\epsilon d_3 + B'_\epsilon d_3^2 + C'_\epsilon d_3^3 + \dots \quad (2.24)$$

où A'_ϵ , B'_ϵ , C'_ϵ sont définis dans l'appendice A.

En combinant (2.18) et (2.24) on a

$$(\epsilon_3 - 1) = A'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right) + B'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right)^2 + C'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.25)$$

En plaçant (2.25) et (2.23) dans (2.22) on obtient

$$\frac{D_A}{C_0} = 2 \left[A'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right) + B'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right)^2 + C'_\epsilon \left(\frac{d}{2} \right)^3 + \dots \right] - \left[A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3 + \dots \right] \quad (2.26)$$

$$\frac{D_A}{C_0} = - B'_\epsilon \left(\frac{d^2}{2} \right) - \frac{3}{4} C'_\epsilon d_1^3 - \dots \quad (2.27)$$

On voit donc que cette méthode élimine les termes linéaires en d . Le changement de capacité lors de l'expansion nous donne donc directement la valeur de B'_ϵ .

2.4 Approche expérimentale

Nous avons vu à la section précédente que la méthode d'expansion de Buckingham et al⁽²⁵⁾ permet d'éliminer les termes linéaires en densité. Examinons maintenant en détail cette méthode pour une situation réelle, c'est à dire lorsque les deux cellules A et B sont légèrement différentes. Considérons donc que les volumes et les capacités géométriques de ces cellules sont définis par

$$V_A = V(1+\delta) \quad V_B = V(1-\delta) \quad (2.28)$$

$$C_{A0} = C_0(1+\Delta) \quad C_{B0} = C_0(1-\Delta) \quad (2.29)$$

$$\text{où} \quad \begin{aligned} \delta &\ll 1 \\ \Delta &\ll 1 \end{aligned}$$

2.4.1 Expansion du gaz de la cellule A vers la cellule B

Lorsque la cellule A est remplie de gaz à densité d_1 et la cellule B est vide, la capacitance totale s'écrit

$$C_I = C_{A1} + C_{B0} \quad (2.30)$$

En ouvrant la valve entre les deux cellules on fait l'expansion du gaz de la cellule A vers la cellule B. Immédiatement après l'expansion le système est instable dû à l'effet Joule-Thomson.

On attend donc que l'équilibre thermodynamique soit atteint et on referme alors la valve d'expansion. Les deux cellules sont remplies de gaz à densité d_3 et la capacitance totale s'écrit

$$C_I' = C_{A3} + C_{B3} \quad (2.31)$$

Comme précédemment on définit D_A comme étant le changement de capacitance entre la situation finale et la situation initiale

$$D_A = C_I' - C_I \quad (2.32)$$

De (2.31) et (2.30) on a

$$D_A = (C_{A3} + C_{B3}) - (C_{A1} + C_{B0}) \quad (2.33)$$

En utilisant la définition de ϵ (équation 2.7) on exprime C_{A1} comme étant

$$C_{A1} = \epsilon_1 C_{A0} \quad (2.34)$$

et de même pour C_{B3} et C_{B0} . L'équation (2.33) devient alors

$$D_A = \epsilon_3 (C_{A0} + C_{B0}) - (\epsilon_1 C_{A0} + C_{B0}) \quad (2.35)$$

et de l'équation (2.20) on obtient

$$D_A = \epsilon_3 [C_0(1+\Delta) + C_0(1-\Delta)] - [\epsilon_1 C_0(1+\Delta) + C_0(1-\Delta)] \quad (2.36)$$

$$\frac{D_A}{C_0} = 2\epsilon_3 - \epsilon_1(1+\Delta) - 1 \quad (2.37)$$

En remaniant, cette expression devient

$$\frac{D_A}{C_0} = 2(\epsilon_3 - 1) - \Delta(\epsilon_1 - 1) - (\epsilon_1 - 1) \quad (2.38)$$

où $(\epsilon_3 - 1)$ et $(\epsilon_1 - 1)$ sont exprimés comme

$$\epsilon_3 - 1 = A'_\epsilon d_3 + B'_\epsilon d_3^2 + C'_\epsilon d_3^3 + \dots \quad (2.39)$$

$$\text{et } \epsilon_1 - 1 = A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3 + \dots \quad (2.40)$$

La densité est le nombre de molécules par unité de volume.

On a donc en se servant de (2.27)

$$d_1 = \frac{N_1}{V_A} = \frac{N_1}{V(1+\delta)} \quad (2.41)$$

$$d_3 = \frac{N_1}{V_A + V_B} = \frac{N_1}{2V} \quad (2.42)$$

où N_1 est le nombre de molécules

De (2.41) et (2.42) on tire

$$d_3 = \frac{(1+\delta)d_1}{2} \quad (2.43)$$

Puisque $\delta \ll 1$ on a

$$\begin{aligned} d_3^2 &= \frac{(1+2\delta)d_1^2}{4} \\ d_3^3 &= \frac{(1+3\delta)d_1^3}{8} \end{aligned} \quad (2.44)$$

En se servant de (2.43) et (2.44) on peut écrire (2.39)

en termes de d_1 seulement

$$\epsilon_1 - 1 = A'_\epsilon \left(\frac{1+\delta}{2} \right) d_1 + B'_\epsilon \left(\frac{1+2\delta}{4} \right) d_1^2 + C'_\epsilon \left(\frac{1+3\delta}{8} \right) d_1^3 + \dots \quad (2.45)$$

En se servant de (2.40) et (2.45) on peut écrire (2.38) en termes de d_1

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0} = & -(\epsilon_1 - 1)\Delta + 2\left\{\frac{1}{2}A'_\epsilon(1+\delta)d_1 + B'_\epsilon(1+2\delta)d_1^2 + C'_\epsilon(1+\epsilon\delta)d_1^3 + \dots\right\} \\ & - \{A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3 + \dots\} \end{aligned} \quad (2.46)$$

En regroupant et en négligeant les termes d'ordre supérieur à d_1^3 cette équation devient

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0} = & (\epsilon_1 - 1)\Delta + \{A'_\epsilon d_1 + \frac{1}{2}B'_\epsilon d_1^2 + \frac{1}{4}C'_\epsilon d_1^3\} \\ & + \delta\{A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3 - \frac{1}{4}C'_\epsilon \delta d_1^3\} \\ & - \{A'_\epsilon d_1 + B'_\epsilon d_1^2 + C'_\epsilon d_1^3\} \end{aligned} \quad (2.47)$$

avec (2.40) on obtient

$$\frac{D_A}{C_0} = (\epsilon_1 - 1)(\delta - \Delta) - \frac{1}{2}B'_\epsilon d_1^2 - \frac{3}{4}C'_\epsilon \left(1 + \frac{\delta}{3}\right) d_1^3 \quad (2.48)$$

On voit dans cette expression que le changement de capacité D_A est fonction d'un terme géométrique $(\delta - \Delta)$ et des interactions moléculaires (termes en B'_ϵ et C'_ϵ). Comme on ne mesure pas la densité directement, on doit exprimer celle-ci en fonction de la quantité mesurée, c'est-à-dire ϵ .

De (2.40) on a en deuxième approximation

$$d_1 = -\frac{\epsilon - 1}{A'_\epsilon} - \frac{B'_\epsilon}{A'_\epsilon} \left[\frac{\epsilon - 1}{A'_\epsilon} \right]^2 \quad (2.49)$$

En combinant (2.48) et (2.49) on a

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0} = (\epsilon_1 - 1)(\delta - \nabla) - \frac{B'_\epsilon}{2} \left[\left(\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right) - \frac{B'_\epsilon}{A'_\epsilon} \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right]^2 \right]^2 \\ - \frac{3}{4} C'_\epsilon \left(1 + \frac{\delta}{3} \right) \left[\left(\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right) - \frac{B'_\epsilon}{A'_\epsilon} \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right]^2 \right]^3 \end{aligned} \quad (2.50)$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur à $(\epsilon_1 - 1)^3$ on obtient

$$\frac{D_A}{C_0} = (\epsilon_1 - 1)(\delta - \nabla) - \frac{B'_\epsilon}{2} \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right]^2 + \frac{B'^2_\epsilon}{A'^2_\epsilon} \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right]^3 - \frac{3}{4} C'_\epsilon \left(1 + \frac{\delta}{3} \right) \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{A'_\epsilon} \right]^3 \quad (2.51)$$

Ce qui donne

$$\frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} = (\delta - \nabla) - \frac{B'_\epsilon(\epsilon_1 - 1)}{2A'^2_\epsilon} + \left[\frac{B'^2_\epsilon}{A'^4_\epsilon} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{A'^3_\epsilon} \right] (\epsilon_1 - 1)^2 - \frac{C'_\epsilon}{4} \delta (\epsilon_1 - 1)^2 \quad (2.52)$$

L'équation (2.52) exprime le changement de capacitance D_A en fonction de la constante diélectrique avant l'expansion ϵ_1 , des facteurs géométriques δ et ∇ ainsi que des coefficients du viriel A'_ϵ , B'_ϵ et C'_ϵ .

2.4.2 Expansion du gaz de la cellule B vers la cellule A

On a vu à la section précédente que $\frac{D_A}{C_0(\epsilon_1-1)}$ était dépendant du facteur géométrique $(\delta-\Delta)$. Pour annuler cette dépendance, on fait l'expansion de la cellule B vers la cellule A. La procédure expérimentale est semblable. On remplit la cellule B de gaz à une densité d_2 similaire à d_1 de telle sorte que $d_2 \approx d_1$ et la cellule A est vide. On mesure la capacité totale C_{II} puis on fait l'expansion de B vers A. Après équilibre on mesure la capacité C'_{II} .

Comme précédemment on définit

$$D_B = C'_{II} - C_{II} \quad (2.53)$$

Après des calculs similaires à ceux de la section 2.4.1. on trouve

$$\frac{D_B}{C_0(\epsilon_2-1)} = (\nabla - \delta) - \frac{B'_\epsilon}{2A'^2_\epsilon} (\epsilon_2-1) + \left[\frac{B'^2_\epsilon}{A'^4_\epsilon} - \frac{3C'_\epsilon}{4A'^3_\epsilon} \right] (\epsilon_2-1)^2 + \frac{C'_\epsilon \delta}{4} (\epsilon_2-1) \quad (2.54)$$

Si on fait la somme de (2.52) et (2.54) on trouve

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1-1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2-1)} &= - \frac{B'_\epsilon}{2A'^2_\epsilon} [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)] \\ &+ \left[\frac{B'^2_\epsilon}{A'^4_\epsilon} - \frac{3C'_\epsilon}{4A'^3_\epsilon} \right] [(\epsilon_1-1)^2 + (\epsilon_2-1)^2] - \frac{C'_\epsilon \delta}{4} [(\epsilon_1-1)^2 - (\epsilon_2-1)^2] \end{aligned} \quad (2.55)$$

Mais comme $\epsilon_1 \approx \epsilon_2$ et que $\delta \ll 1$

on peut négliger le terme $\frac{-C'_\epsilon}{4} \delta [(\epsilon_1 - 1)^2 - (\epsilon_2 - 1)^2]$

On a donc l'équation de travail pour la méthode d'expansion de Buckingham.

$$\frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} = - \frac{B'_\epsilon}{2A'^2_\epsilon} [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] + \left[\frac{B'^2_\epsilon}{A'^4_\epsilon} - \frac{3C'_\epsilon}{4A'^3_\epsilon} \right] [(\epsilon_1 - 1)^2 + (\epsilon_2 - 1)^2] \quad (2.56)$$

Dans cette équation on voit que l'effet de l'inégalité des volumes et des capacitances des deux cellules a été complètement éliminé.

CHAPITRE III

EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

3.1 Description du montage

Le coeur de notre montage expérimental est constitué de deux cellules pouvant supporter de hautes pressions et d'un pont de capacité à transformateur couplé à une capacité de référence standard. Les cellules sont reliées entre elles par une valve qui sert à faire l'expansion du gaz d'une cellule à l'autre. D'autres valves permettent d'emplir ou de vider les cellules.

Le gaz est acheminé vers les divers instruments et vers les cellules par des conduits de métal pouvant supporter à des pressions de 30,000psi.

Les cellules sont immergées dans un bain à température contrôlée. Elles sont reliées au pont de capacité par des cables coaxiaux (50Ω) à connection BNC.

La pression du gaz dans les cellules est augmentée par un compresseur manuel. Une pompe mécanique nous permet de faire le vide.

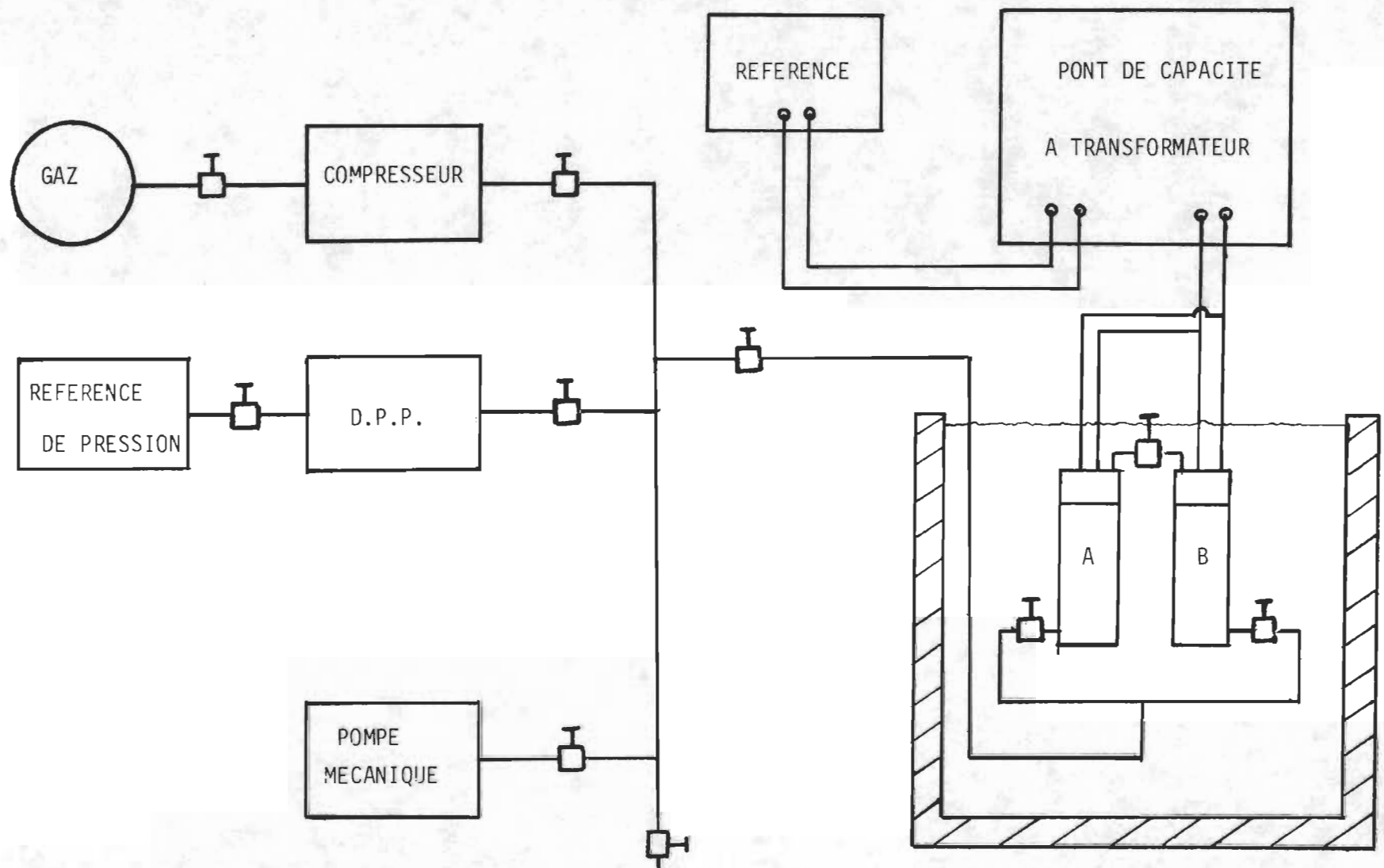


Figure 3.1: Montage pour la mesure des différents coefficients du viriel.

Pour la mesure de A_{ϵ} et B_p nous devons connaître précisément la pression dans les cellules. Pour ce faire, nous utilisons un détecteur précis de pression (D.P.P.). Ce D.P.P. est calibré grâce à un référentiel de pression. La figure 3.1 nous donne un schéma du montage expérimental.

3.2 Cellules

Comme nous prenons des mesures jusqu'à des pressions assez élevées, les cellules doivent avoir deux caractéristiques majeures:

- 1) Pouvoir supporter de façon sécuritaire à de hautes pressions et ce, sans aucune fuite.
- 2) La géométrie du condensateur à l'intérieur de la cellule ne doit pas être modifiée par la pression.

La première caractéristique est obtenue en employant un matériau approprié (acier inoxydable 316). Ensuite, par les équations de la théorie de l'élasticité nous pouvons calculer, pour une géométrie donnée, l'épaisseur de paroi requise pour pouvoir supporter une pression donnée.

La deuxième caractéristique est acquise par le fait que comme toutes les plaques du condensateur sont à l'intérieur de la cellule, la pression est la même sur toutes les parties du condensateur et donc, la géométrie de celui-ci ne change pas.

Il faut cependant tenir compte du facteur de compressibilité de l'acier inoxydable. Ceci est fait à la section 4.2

Examinons maintenant en détail la construction d'une cellule.

3.2.1 Corps de la cellule et condensateur

Chaque cellule est un cylindre en acier inoxydable de 15.1cm de hauteur et 7.6cm de diamètre externe avec des parois de 1.9cm d'épaisseur. Ce cylindre est bouché par un couvercle de 2.5cm d'épaisseur et de 7.6cm de diamètre. Sur le couvercle on visse le condensateur qui lui est formé de plaques ayant 3.2cm de diamètre et distancées de 0.16cm l'une de l'autre. En variant la distance entre les plaques on peut ajuster la capacité géométrique avec une précision de 0.1pf. (figure 3.2).

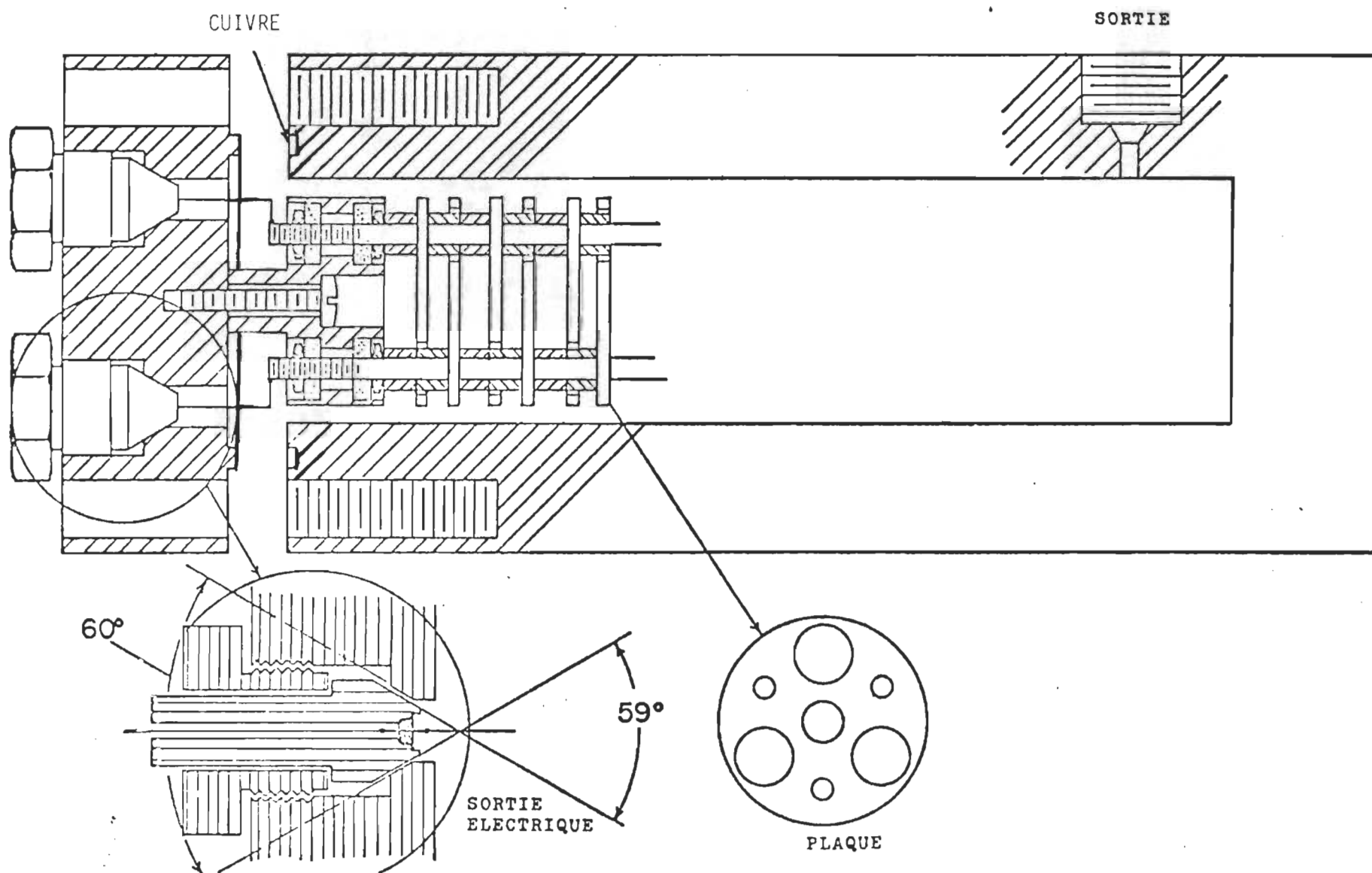


Figure 3.2: Schéma de la cellule, des plaques du condensateur et des sorties électriques.

Pour assurer l'étanchéité entre le couvercle et le cylindre, on place un "o ring" de cuivre de 2mm d'épaisseur, de 5.4cm de diamètre externe et de 4.1cm de diamètre interne dans une cavité de 1mm d'épaisseur aménagée sur le cylindre afin de recevoir le "o ring". Sur le couvercle il y a une couronne proéminente qui vient presser fortement sur le "o ring" (figure 3.3). Le serrage du couvercle sur le corps de la cellule est fait par six boulons.

Sur le couvercle, en plus de six orifices servant au boulonnage, il y a trois autres orifices. Deux de celles-ci servent à l'installation de sorties électriques qui, étant reliées aux plaques du condensateur, permettent les lectures de capacité (figure 3.2). Le troisième orifice sert à relier la ligne extérieure à la cellule. Par cette ligne on peut faire entrer ou sortir les gaz sous pression ou bien faire le vide. Cet orifice est de type "Aminco" afin d'avoir une bonne étanchéité même à des pressions de 8000psi.

Après le corps de la cellule on retrouve également un orifice de type "Aminco". Cet orifice sert à relier les deux cellules ensemble via une valve de type "Aminco". Ceci nous permet de faire l'expansion des gaz d'une cellule à l'autre.

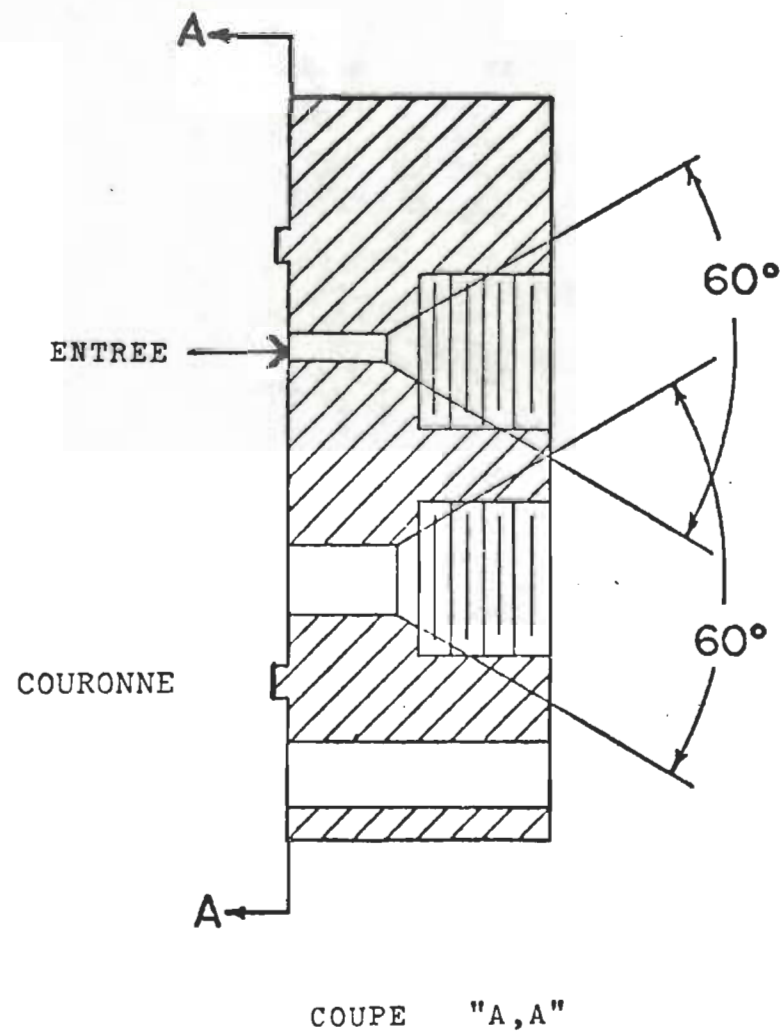
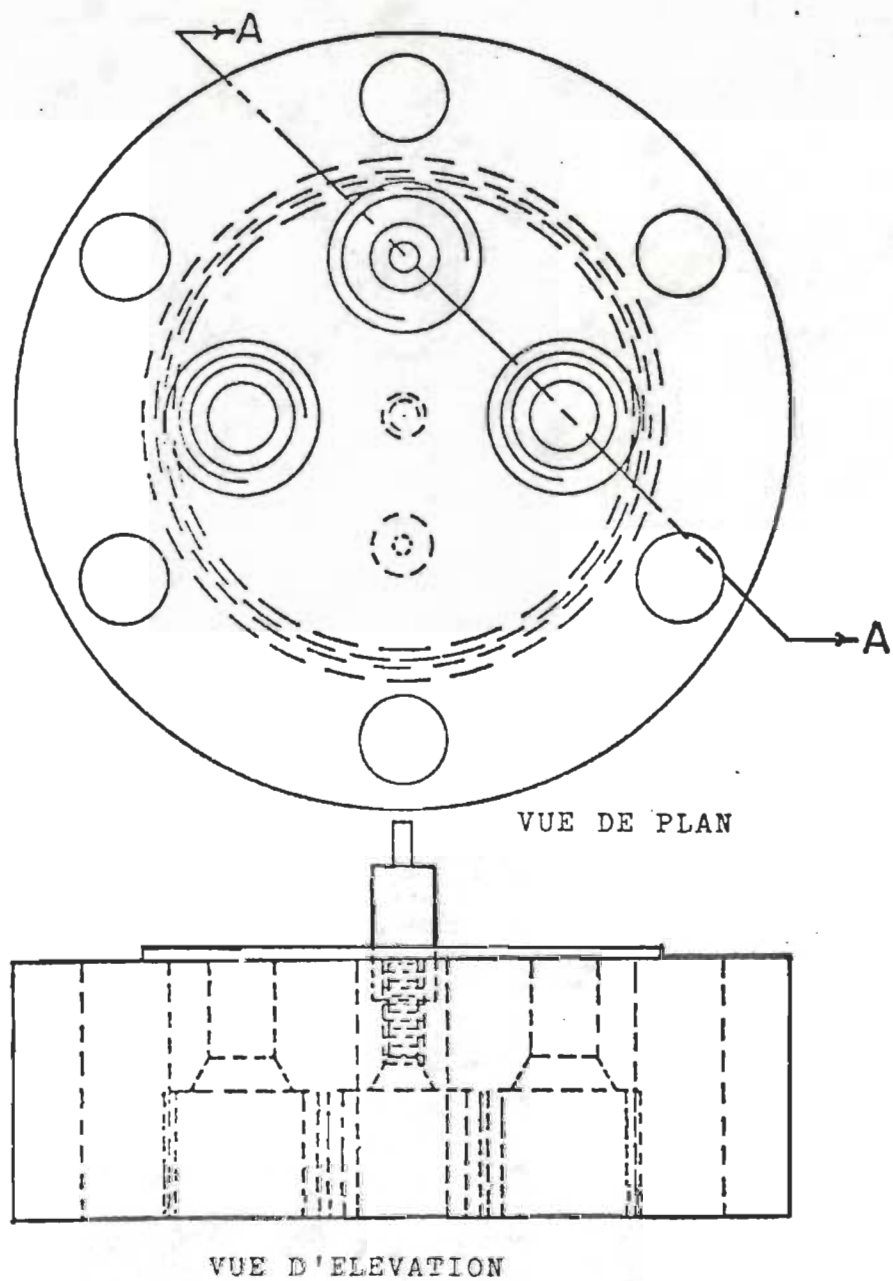


Figure 3.3: Détails du couvercle de chacune des cellules.

3.2.2 Connections électriques

Deux types de connections électriques ont été utilisées.

Pour les mesures à température de pièce un connecteur (Feedthrus) de céramique a été utilisé. Pour les mesures cryogéniques on doit fabriquer un connecteur avec de l'époxy ayant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. (STYCAST 2850FT CATALYSEUR 24LV de la compagnie Emerson & Cumming).

3.3 Pont de capacité à transformateur

Le pont de capacité à transformateur tel que présenté à la figure (3.4) est un pont de Wheatstone conventionnel sauf qu'ici, la tension appliquée est produite par un transformateur alors que dans le pont de Wheatstone conventionnel la tension est fonction d'une résistance. Le pont de capacité à transformateur est donc beaucoup plus précis et il offre une meilleure résolution et une bonne stabilité des lectures. Si on utilise des câbles coaxiaux du type à trois conducteurs, c'est-à-dire que l'un sert de mise à terre entre le pont et le corps des cellules, on élimine les impédances résiduelles de la condition d'équilibre du pont provenant de l'environnement extérieur tel que l'induction magnétique et électrostatique ou dues à la capacité de ligne.

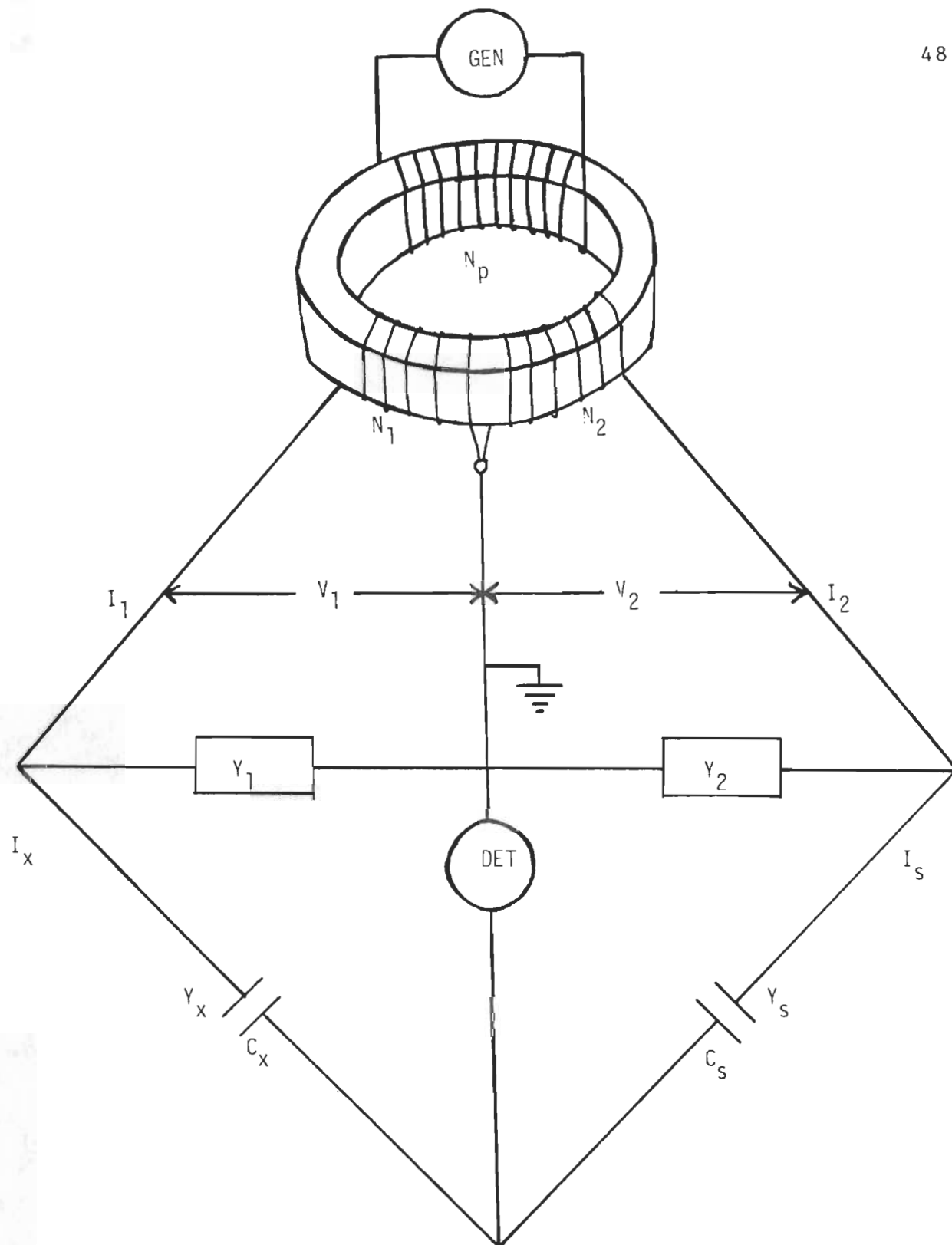


Figure 3.4: Circuit simplifié du pont de capacité à transformateur

Sur la figure (3.4) on voit que, sur le solénoïde toroïdal, l'enroulement du primaire connecté au générateur (GEN) sert uniquement à exciter le noyau du tore et le nombre de tours de fil N_p détermine la charge imposée au générateur sans influencer le circuit du pont. Comme le noyau est fait d'un matériau hautement perméable, on peut assumer que tout le flux magnétique est concentré sur le noyau. Dans un tel cas, le rapport des différences de potentiel (V_1/V_2) sur les deux parties de l'enroulement du secondaire doit être exactement égal au rapport du nombre de tours de fil (N_1/N_2). Comme de chaque côté du circuit on a respectivement une capacité standard C_s et une capacité inconnue C_x , la condition d'équilibre du pont, c'est à dire lorsque le détecteur mesure un courant nul, sera

$$V_2 C_s = V_1 C_x \quad (3.1)$$

Donc

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{V_2}{V_1} \frac{N_2}{N_1} \quad (3.2)$$

Ainsi, C_x peut être déterminé avec une grande précision en fonction de la capacité standard C_s .

Pour évaluer la précision que l'on peut atteindre avec un tel montage, on tient compte des admittances dérivées Y_1 et Y_2 résultant de la dispersion et des pertes diélectriques dans les

condensateurs. En tenant compte de la self-inductance "L" et de l'inductance mutuelle des deux solénoïdes $M = n_1 n_2 m$ et des résistances $n_1 r$ et $n_2 r$ qui apportent une perte ohmique, les tensions V_1 et V_2 sont données par

$$\begin{aligned} V_1 &= -n_1 e + n_1 r I_1 + n_1^2 i \omega L I_1 + n_1 n_2 i \omega m I_2 \\ V_2 &= n_2 e - n_2 r I_2 - n_2^2 i \omega L I_2 - n_1 n_2 i \omega m I_1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

où $n_1 e$ et $n_2 e$ sont les forces électromotrices et ω est la fréquence angulaire du générateur.

Le pont est en équilibre lorsque le courant du détecteur est nul, c'est à dire lorsqu'on a le même courant dans les deux branches du pont.

On a donc

$$I_s = Y_s V_2 = I_x = -Y_x V_1 \quad (3.4)$$

et
$$I_1 = I_x - V_1 Y_1$$

$$I_2 = I_s + V_2 Y_2 \quad (3.5)$$

A partir de (3.3), (3.4) et (3.5) on obtient

$$\frac{Y_x}{Y_s} = \frac{n_2}{n_1} \left[\frac{1 + n_1 Y_1 (r + i \omega (L - m) n_1)}{1 + n_2 Y_2 (r + i \omega (L - m) n_2)} \right] \quad (3.6)$$

Le terme entre accolades de cette équation représente la

Le terme entre accolades de cette équation représente la déviation du comportement d'un transformateur idéal due aux admittances dérivées Y_1 et Y_2 et aux caractéristiques intrinsèques du transformateur, c'est à dire r et $(L-m)$.

En condition normale d'utilisation, cette déviation est assez petite pour pouvoir être complètement négligée. Par exemple, pour $r=1\text{ohm}$ et $n^2(L-m)=10^{-6}\text{henry}$, une admittance $Y_1=i\omega C_1$ d'un condensateur dérivé $C_1=100\text{pf}$ on obtient comme correction

$$n_1\{r+i\omega n_1(L-m)\}i\omega C_1 = i(10^{-10}\omega) - 10^{-16}\omega^2 \quad (3.7)$$

L'erreur faite en comparant deux capacitances C_x et C_s ayant la même capacité de 100pf et à une fréquence $\nu=10\text{KHz}$ ($\omega=2\pi\nu=6.3\times 10^4\text{rad/s}$) est, pour la capacité de $\Delta C = -4\times 10^{-5}\text{pf}$ et pour la conductance $\Delta G = 4\times 10^{-11}\text{mho}$.

On peut dériver une telle capacité par l'emploi de câbles coaxiaux d'une longueur d'un mètre connectant le transformateur à l'un des condensateurs. On en conclut qu'une grande longueur de câble affecte très peu la condition d'équilibre du pont. Tant que la fréquence sera basse, l'erreur faite sera petite à cause des termes en ω et ω^2 dans (3.7).

La figure (3.5) nous montre un schéma du pont de capacité à transformateur utilisé pour nos mesures. Le côté du secondaire des transformateurs est séparé en dix parties égales auxquelles sont connectés douze condensateurs standards fixes de 100nf à 1af en multiple de dix. On note également cinq résistances

standards et un circuit multiplicateur pour réduire leurs valeurs respectives ce qui donne en pratique onze conductances standards de $10\mu\Omega$ à $1f\Omega$ en multiples de dix. On remarque le multiplicateur externe (ext multiplier) qui permet de multiplier la référence standard externe de -0.1 à 1.0 en saut de 0.1 , la multiplication par -0.1 nous permettant de mesurer directement la référence externe. Le multiplicateur de lecture (readout multiplier) permet de multiplier la valeur de la capacitance et de la conductance inconnue par un facteur de $1, 10$ ou 100 .

Comme les valeurs de capacité de nos cellules sont dans un domaine de $100pf$ à $110pf$, un condensateur externe standard $C_s = 100.00121pf$ est utilisé. Lorsque celui-ci est connecté, il se comporte comme un condensateur standard interne. Donc, la lecture prise avec le pont de capacitance doit être ajoutée à la valeur du condensateur standard externe. On voit qu'avec un tel agencement, le pont ne mesure que la différence de capacité entre la cellule à mesurer et la référence standard externe.

Ceci permet de prendre des lectures de quelques parties par million.

La figure (3.6) illustre schématiquement le fonctionnement de ce pont. L'alimentation est fournie par un générateur de fréquence audio qui permet d'opérer dans un intervalle de fréquences de $10Hz$ à $100KHz$. Nos mesures ont été effectuées à $1KHz$ car c'est à cette fréquence que le pont a un rendement optimal.

En effet, à haute fréquence la précision est moindre à cause, entre autre, de la diminution de la perméabilité du tore avec la fréquence et des capacitances et inductances résiduelles dans les enroulements. A basse fréquence la sensibilité est limitée par la tension maximale que l'on peut obtenir du transformateur. Un amplificateur est utilisé pour la détection précise du zéro assisté d'un préamplificateur à haute impédance.

3.4 Référence à température contrôlée

Un condensateur de type 1408-B de la compagnie General Radio sert de condensateur standard extérieur au pont de capacité à transformateur. La capacité a été calibrée par le National Bureau of Standard et mesure 100.00121 pF avec une précision de 0.5ppm à une fréquence de 1KHZ et à une température de 30.07°C. Le condensateur de la référence est scellé dans une atmosphère d'azote et un four de type marche-arrêt garde la référence à $30.07 \pm .01^{\circ}\text{C}$.

3.5 Valves

Comme les mesures furent prises à des températures très différentes nous avons dû utiliser deux types de valves de conceptions complètement différentes.

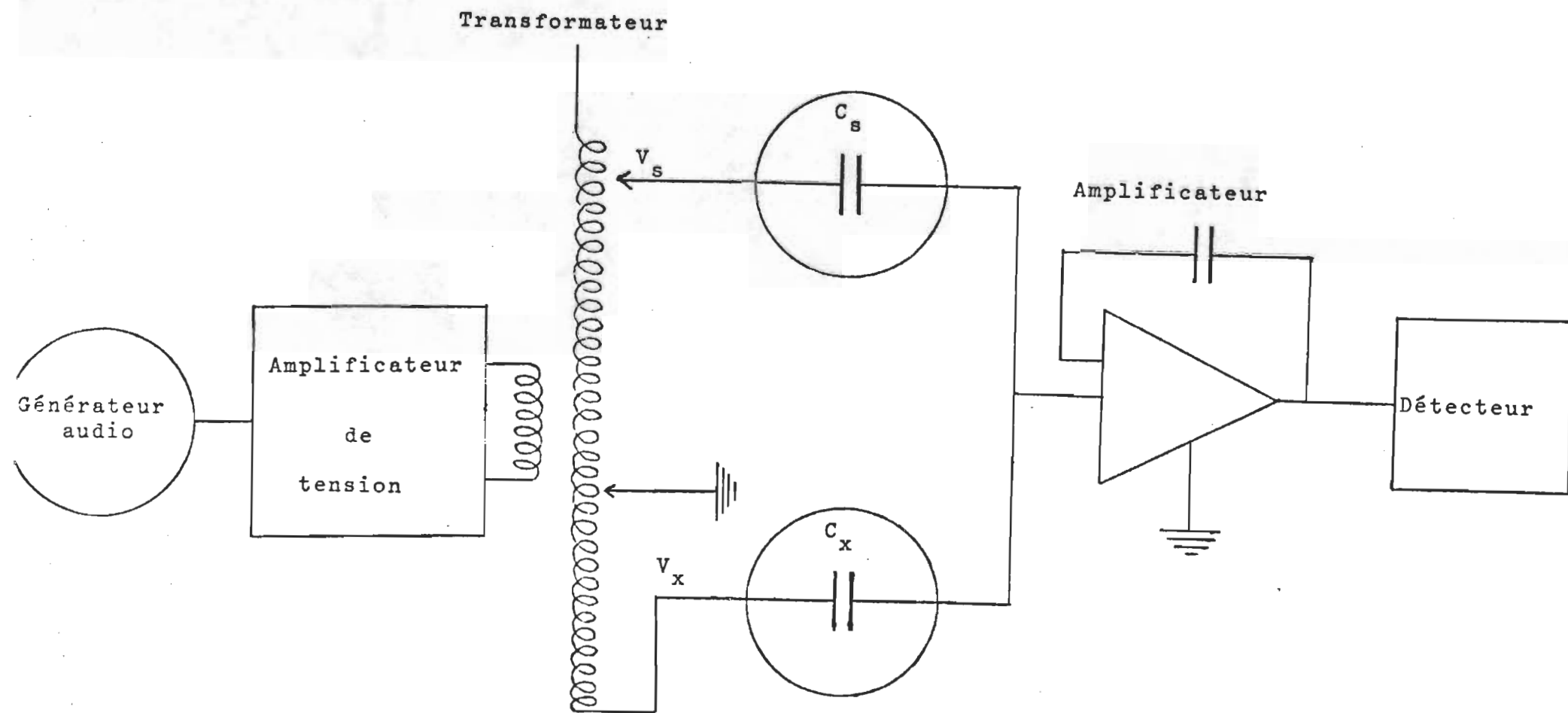


Figure 3.6: Diagramme schématique représentant le fonctionnement du pont de capacité à transformateur.

Pour les mesures à température de pièce, nous avons utilisé les modèles 44-13161, 44-13106 ou 44-13121 de la compagnie Aminco ou le modèle 60-11HF4 de la compagnie High Pressure. Ces valves peuvent supporter une pression de 30,000psi. Le principe de ces valves est le suivant: (voir figure 3.7). En tournant une poignée on fait descendre ou monter une tige d'acier très dur (acier inoxydable 440c). Cette tige ne tourne pas et elle vient s'appuyer fermement sur son siège afin de boucher le conduit traversant la cellule. Un joint d'étanchéité de Teflon serre fermement la tige afin d'assurer l'étanchéité.

Pour les mesures à température cryogénique, les valves à l'extérieur du bain sont les mêmes valves que précédemment. Cependant pour les deux valves amenant le gaz aux cellules et pour la valve d'expansion on ne peut utiliser ce type de valve car la basse température détériorerait le joint d'étanchéité de Teflon. Pour ces trois endroits on utilise donc des valves à étanchéité par soufflet. On peut voir une telle valve sur la figure (3.3). Le soufflet est fait d'un tube uniformément mince d'un métal ductile. Le tube est plissé à la manière d'un accordéon afin d'être plus flexible. En soudant l'extrémité haute du soufflet à la tige et celle du bas à un anneau fixe, la tige peut monter et descendre alors que l'étanchéité est assurée par le soufflet.

Le modèle SS-4TW de Nupro est une valve de ce type et elle peut supporter des pressions de 2500psi jusqu'à une température de 77°K.

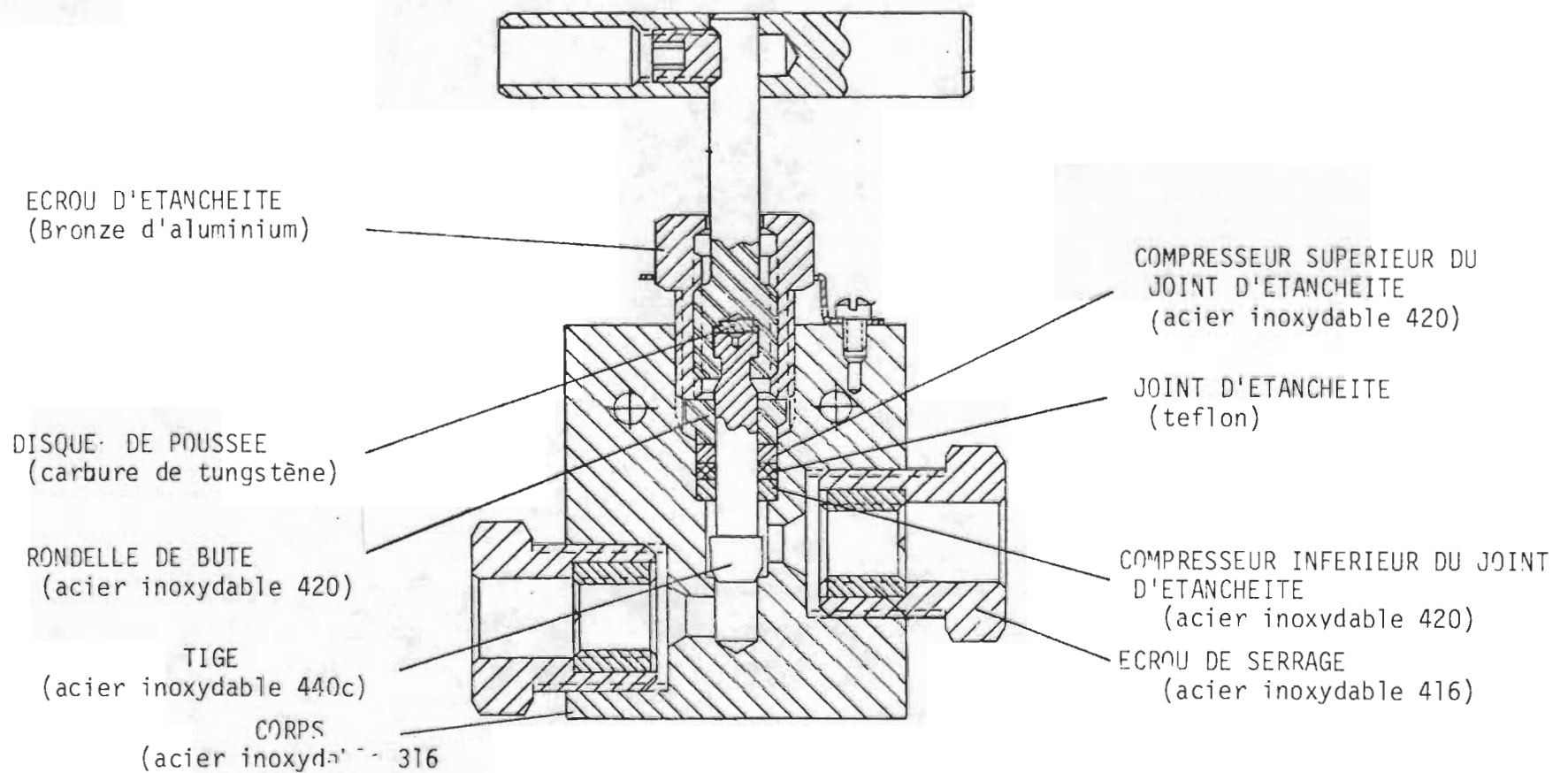


FIGURE 3.7: Schéma d'une valve utilisée à la température de la pièce.

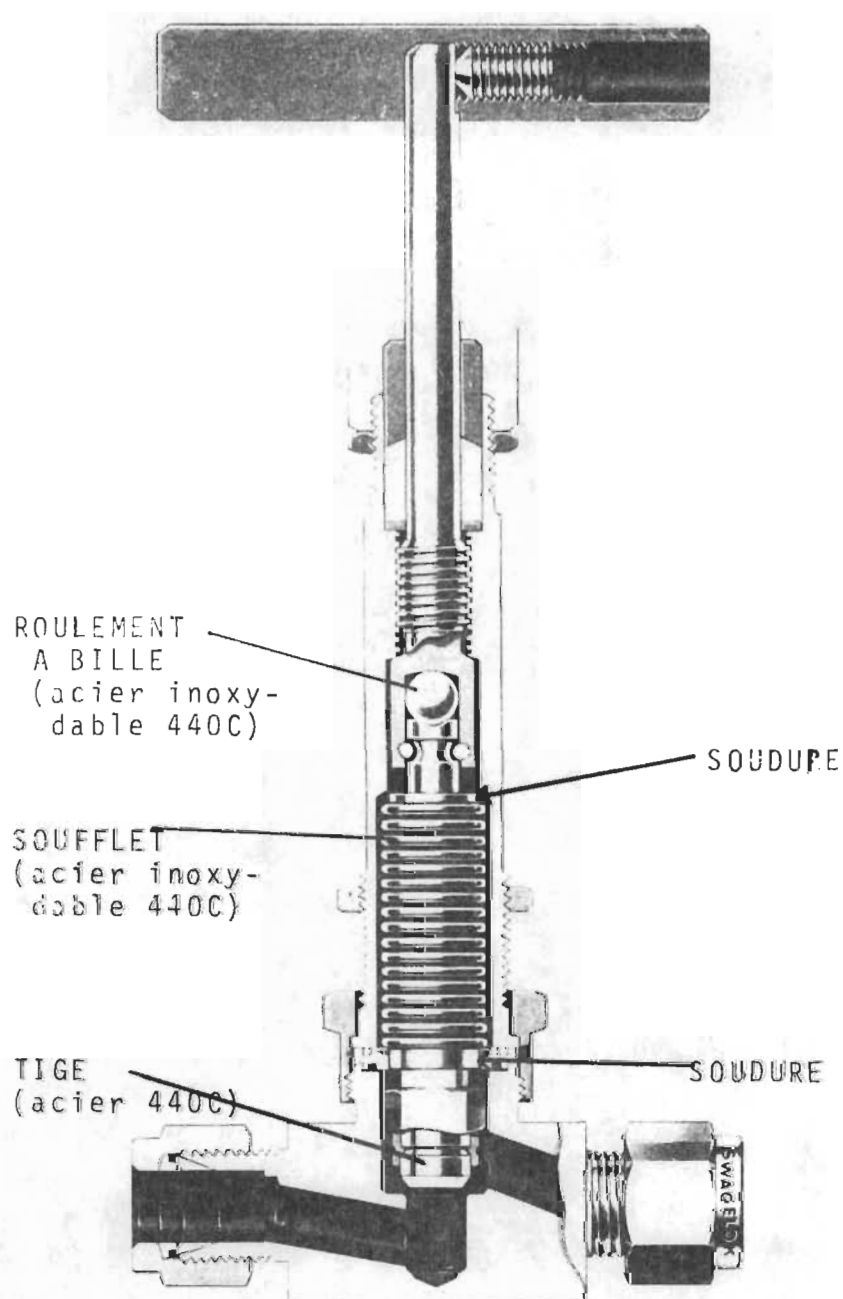


FIGURE 3.8: Schéma d'une valve à étanchéité par soufflet

3.6 Enceinte des cellules (bain)

3.6.1 Température de pièce

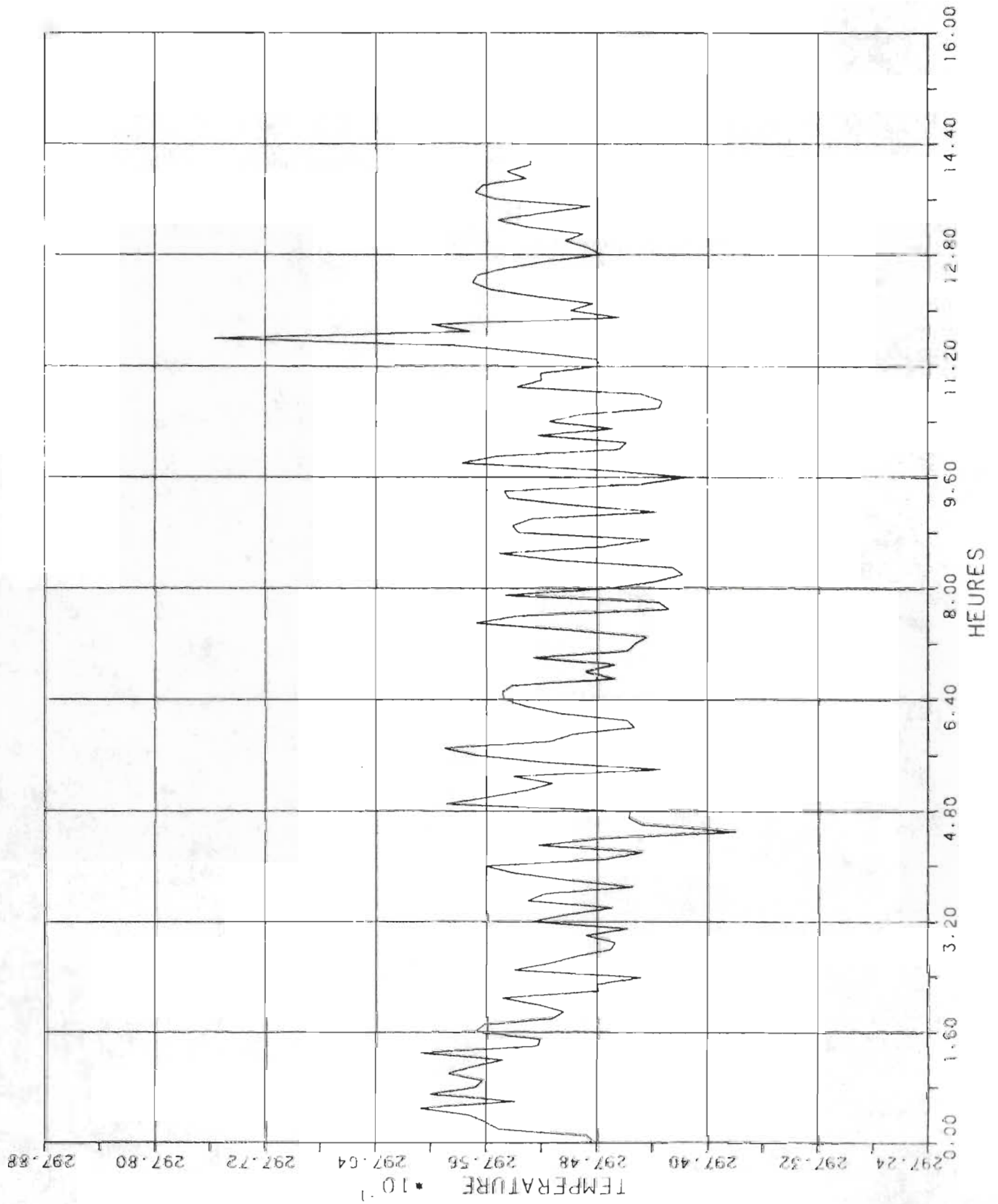
Le bain à température de pièce est une enceinte cylindrique, construite en aluminium de 8mm d'épaisseur ayant un diamètre externe de 51cm et une profondeur de 52cm. Cette enceinte est entourée de matériaux isolants. Le bain est rempli d'un liquide peu volatil: l'éthylène glycol. Ce liquide est continuellement agité afin de garder l'uniformité de la température. Sur la figure 3.9, on voit la température du bain sur une période de 14 heures. La température s'y maintient à $29.75 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$. La période des oscillations de la température est d'environ 25 minutes. Comme les cellules ont une masse importante d'acier inoxydable et ont une paroi très épaisse, l'inertie thermique des cellules est très grande. Donc le gaz à l'intérieur des cellules subit une variation de température beaucoup plus faible que le bain en lui-même car ces variations sont très amorties par les cellules.

3.6.2 Température cryogénique

Le bain à basse température est une enceinte cylindrique de diamètre interne de 23.5cm et de profondeur de 41cm. Elle est isolée de l'extérieur par des panneaux de polystyrène extrudé de 4cm d'épaisseur. Selon la température désirée, l'enceinte est remplie soit d'azote liquide soit d'un mélange acétone-glace sèche (voir section 3.7.2).

FIGURE 3.9

TEMPERATURE DU BAIN PENDANT 14 HEURES.



3.7 Contrôle de la température

3.7.1 Température de la pièce

Pour garder l'enceinte des cellules à température constante (29.75°C) on utilise un contrôleur proportionnel de température de la compagnie Melabs modèle CTC-1A.

Un oscillateur d'un kilocycle fournit un signal stable à une des entrées d'un détecteur de phase et au circuit d'un pont à courant alternatif. Le détecteur de phase compare l'entrée et la sortie du pont et la différence de phase est utilisée pour produire un courant continu changeant de polarité suivant le sens d'équilibre du pont. Ce courant est ensuite amplifié par un amplificateur à courant continu et, il est utilisé pour contrôler la sortie d'un rectificateur au silicone qui lui alimente un élément chauffant de 750W (voir figure 3.10).

Le pont est composé de quatre résistances (voir figure 3.11). Deux sont fixes et d'égales valeurs, une autre est variable afin de sélectionner la température désirée et la dernière est la sonde dont la résistance de platine varie presque linéairement avec la température. Lorsque la température du milieu fait varier la résistance de la sonde il se produit un changement rapide de la phase. Ce changement de phase est analysé par le détecteur de phase. Selon la direction du changement de phase, le système fournira plus ou moins de puissance aux éléments chauffants afin de rétablir l'équilibre du pont, c'est-à-dire la température désirée. La stabilité de

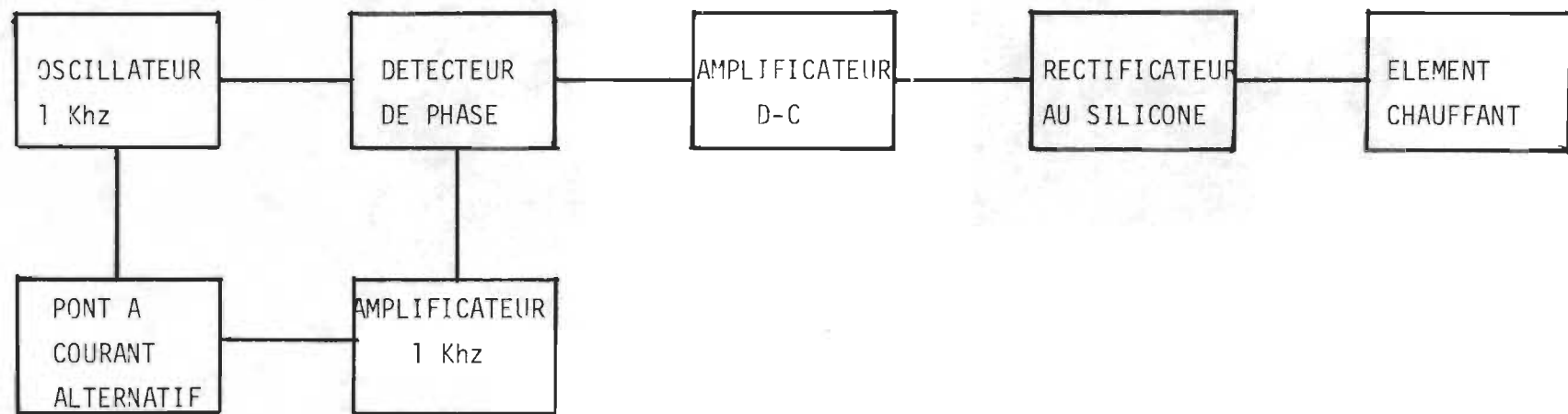


Figure 3.10: Diagramme du contrôleur proportionnel de température.

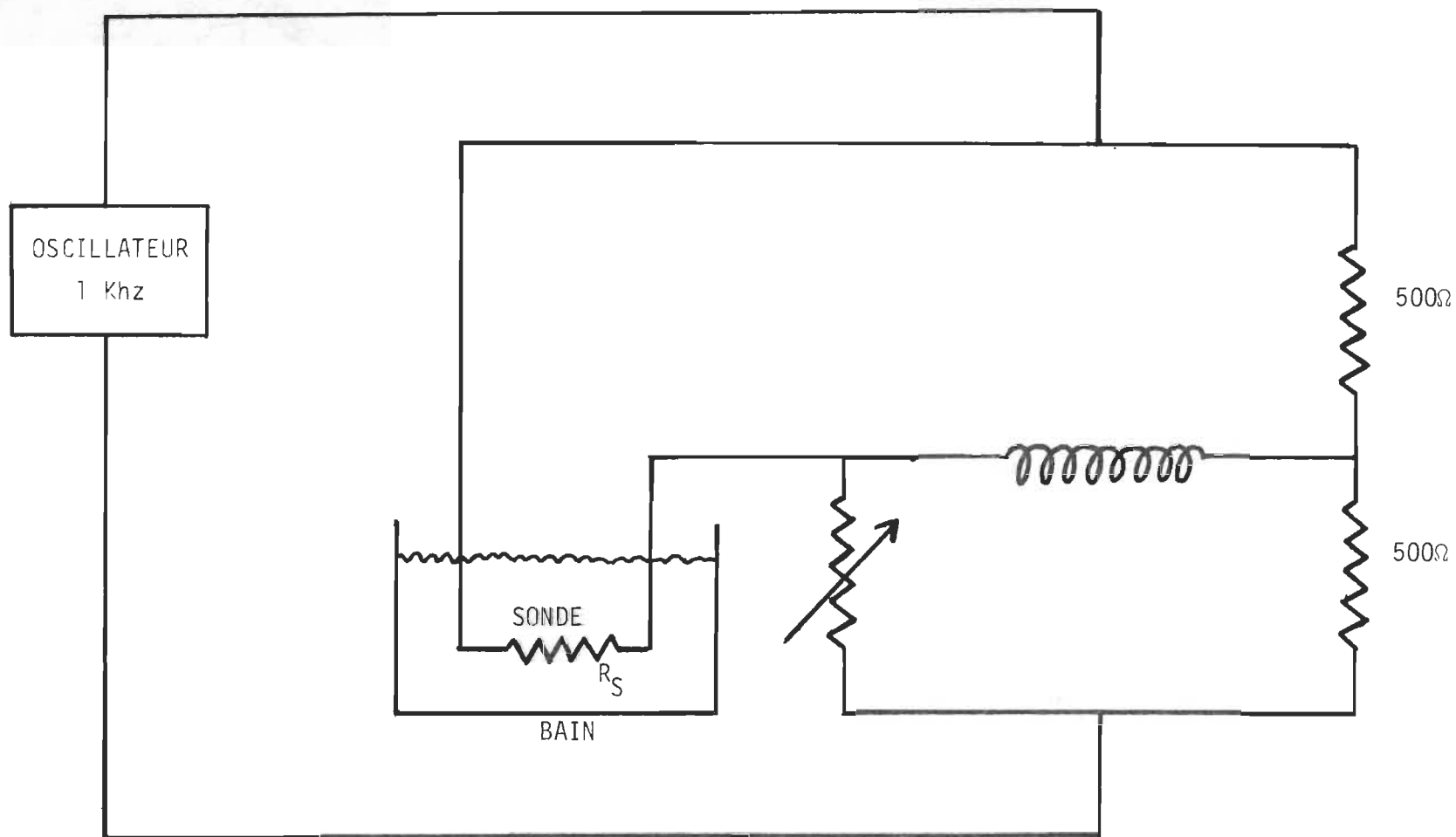


FIGURE 3.11: Diagramme du pont à courant alternatif.

ce contrôleur est de 0.002°C à court terme et de 0.007°C à long terme. La figure 3.9 illustre la température du bain sur période de 14 heures. On voit que la température se maintient à $29.75 \pm .01^{\circ}\text{C}$. Ces écarts de température ne perturbent pas nos mesures.

3.7.2 Température cryogénique

Avec le bain à température cryogénique nous avons mesuré à deux températures, à 77°K et à 192°K .

Pour les mesures à 77°K le bain est rempli d'azote liquide. On ajoute régulièrement de l'azote liquide pour compenser les pertes par évaporation et les mesures sont toujours prises au même niveau de liquide dans le bain. Le seul facteur pouvant influencer la température du bain est la pression atmosphérique, cet effet est négligeable dans notre cas.

Pour les mesures à 192°K le bain est rempli d'un mélange acétone-glace sèche (CO_2 solide). L'acétone et la glace sèche sont constamment rajoutés afin de compenser les pertes par évaporation. On s'assure qu'il y a toujours de la glace sèche dans le bain. Un agitateur assure l'uniformité de la température dans le bain.

Pour les deux températures (77 et 192°K) on a constamment mesuré la température avec un thermomètre cryogénique (voir section 3.8.2). Dans les deux cas la température ne varie pas de plus de $.01^{\circ}\text{C}$.

3.8 Thermomètres

3.8.1 Thermomètre de température ambiante

La température du bain à température de pièce est mesurée grâce à un thermomètre à quartz de la compagnie Hewlett-Packard (modèle 2801A). Dans ce type de thermomètre un cristal de quartz (coupé selon un certain angle afin de présenter une variation de fréquence linéaire avec la température) génère une fréquence radio. Cette fréquence, qui dépend de la température du cristal, est comparée avec la fréquence radio générée par un oscillateur de référence très stable. La fréquence de battement qui en résulte est ensuite détectée et exprimée en degrés celcius. Dans nos conditions d'opération la résolution de ce thermomètre est de $.001^{\circ}\text{C}$.

3.8.2 Thermomètre cryogénique

La température du bain à basse température est mesurée avec le contrôleur de température cryogénique de la compagnie Lake Shore Cryotronics modèle TGC-100. Lorsque l'appareil sert uniquement de thermomètre une source précise de courant constant envoie un courant de 10 microampères à travers la diode (GaAs) de la sonde. La tension variable de référence est soustraite de la tension de référence et la différence est amplifiée par un amplificateur à gain variable. La différence amplifiée est alors lue sur un "null meter". On ajuste la tension de référence jusqu'à ce que la différence soit nulle avec un gain maximum. Par une table on peut relier la tension de référence à la température du bain. A la figure 3.12 on a un diagramme de ce thermomètre.

La précision de cet instrument est, dans le pire des cas, de 0.1°K .

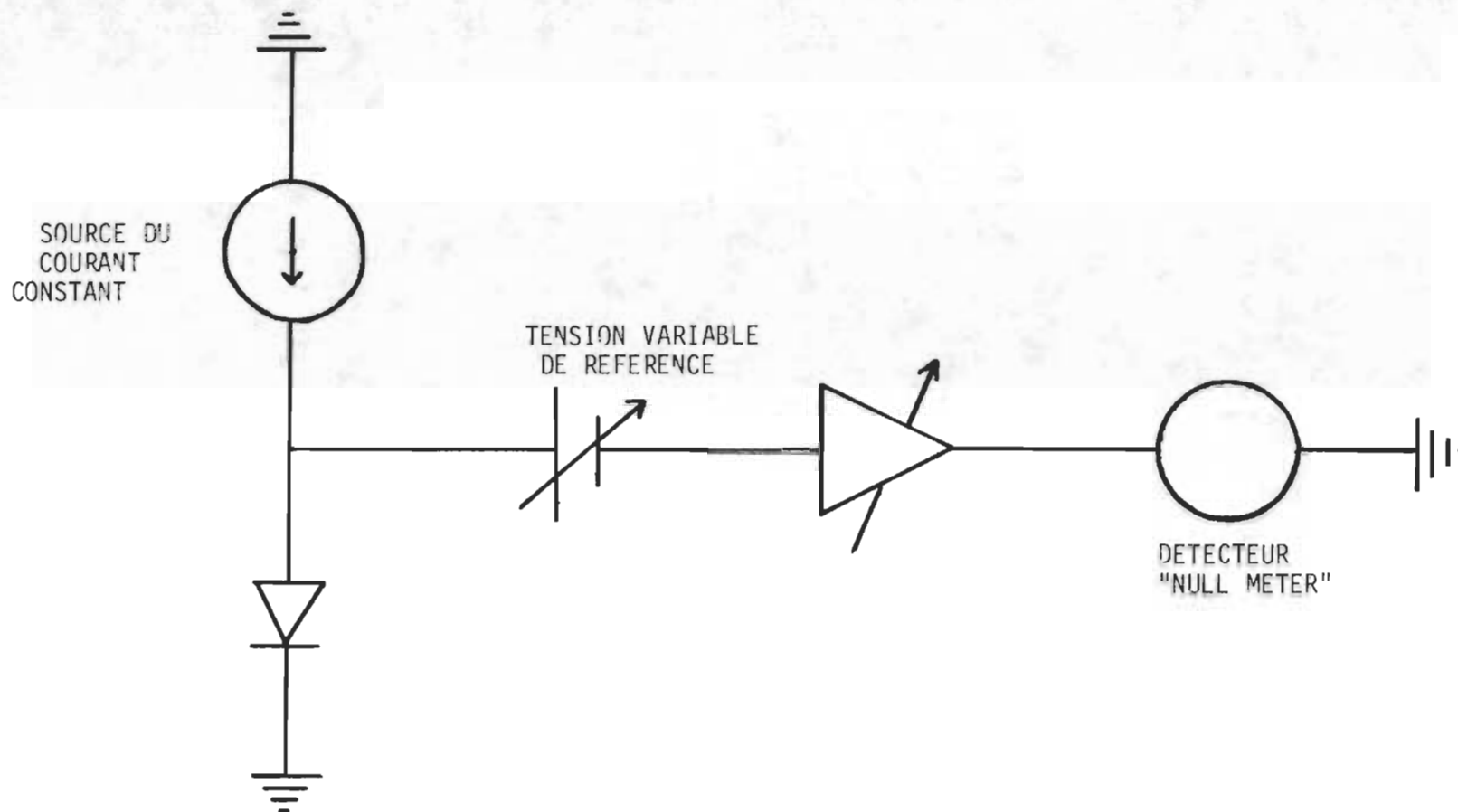


FIGURE 3.12: Diagramme du thermomètre basse température.

3.9 Détecteur de pression

3.9.1 Principe de fonctionnement

Pour mesurer précisément la pression nous utilisons le détecteur précis de pression (D.P.P.), modèle 145-01 de Texas Instruments. Lorsqu'il opère en mode servo cet appareil a cinq composantes: une capsule Bourdon, un module de poursuite, un module de pression nulle, un amplificateur et un moteur à rétroaction. (voir figure 3.13)

La capsule Bourdon est une enceinte scellée contenant un orifice permettant d'y faire le vide ou d'y maintenir une pression de référence. Dans l'axe de la capsule un tube en quartz, enroulé en spirale, est monté. Le tube est maintenu à température constante à l'intérieur de la capsule. Un bout du tube est ouvert afin de permettre l'entrée du gaz. L'autre bout est fermé et un miroir y est fixé. Ce miroir indique la position angulaire du tube, celle-ci change lorsque le tube spirale est soumis à une pression différente entre l'intérieur et l'extérieur du tube.

Le module de poursuite comprend, entre autres, un transducteur optique et une table tournante sur 360° . Le transduc-

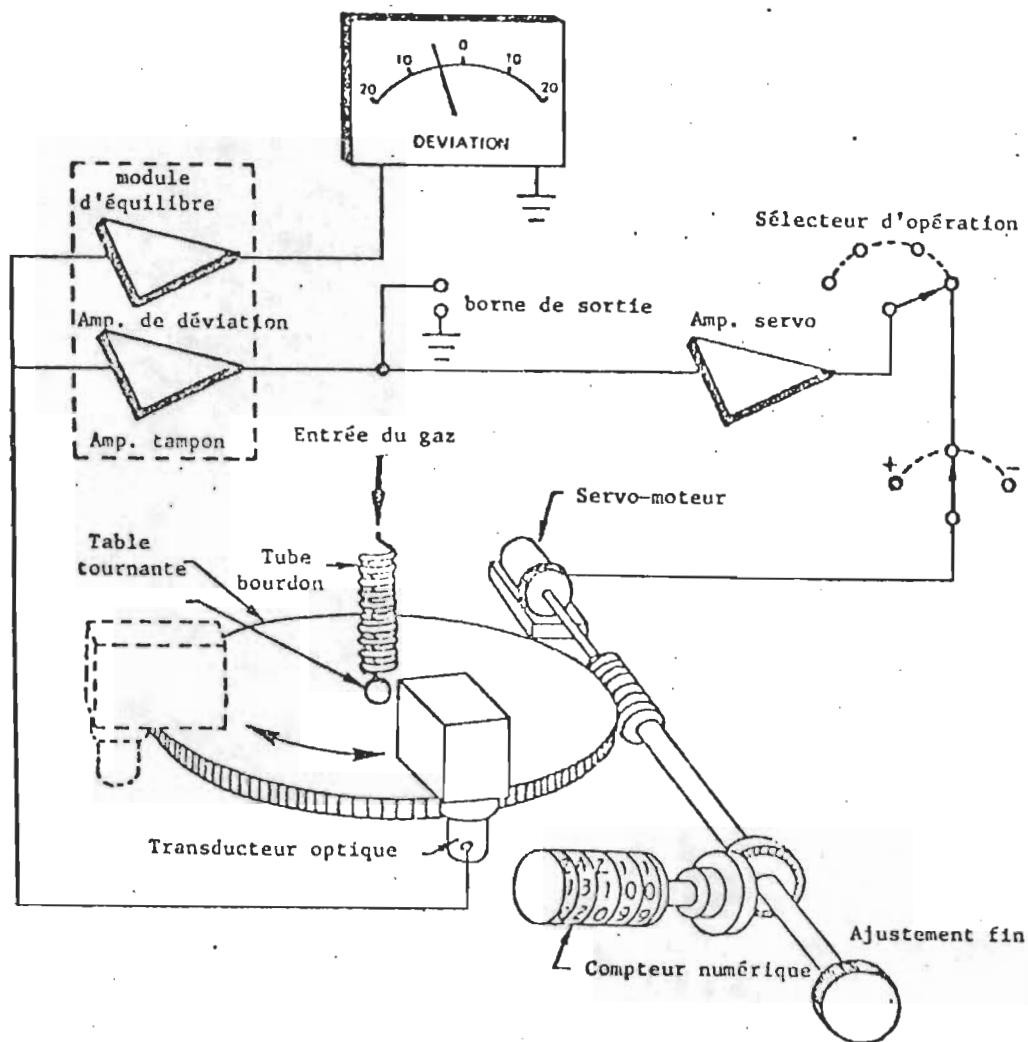


FIGURE 3.13: Fonctionnement du détecteur précis de pression dans le mode servo.

teur optique contient la source lumineuse et les cellules solaires. Le rayon lumineux est envoyé sur le miroir qui le réfléchit vers les cellules solaires. Celles-ci sont agencées de telle sorte que si le miroir est légèrement tourné il y aura sortie d'un signal. La table tournante sert à faire tourner le transducteur afin de rétablir l'équilibre. Ce faisant elle entraîne un compteur numérique qui indique la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur du tube.

Le module de pression nulle amplifie le signal qui sort du transducteur optique. Le signal sortant du module de pression nulle est encore amplifié par le servo amplificateur. Cet amplificateur a un gain d'environ 25,000. Le servo amplificateur envoie le signal qui actionne le moteur à rétroaction. Celui-ci actionne la plaque tournante afin de repositionner le transducteur optique.

Le D.P.P. a une résolution de $\pm .002$ psi sur une plage de pression allant de 0 à 200 psi. Pour nos mesures on maintient le vide dans le référentiel de pression afin de mesurer la pression absolue du gaz.

3.9.2. Calibration

Pour que la pression lue sur le D.P.P. soit la plus exacte possible nous calibrons celui-ci. Pour ce faire nous utilisons le référentiel de pression calibrée (R.P.C.) modèle PPS-500 de Compudyne Corporation. Cet appareil est constitué d'un piston qui s'ajuste étroitement dans un cylindre monté sur une table tournante. La différence entre le rayon du cylindre et celui du piston n'est que de 5×10^{-5} cm. On peut placer sur le piston un ensemble de disques gradués dont on connaît la masse avec une précision de 0.005%. On relie l'appareil en série avec le D.P.P. Le gaz passe dans le cylindre et pousse sous le piston.

La pression du gaz soulève le piston lorsque l'équilibre est atteint avec les masses appliquées. De plus un mince filet de gaz se forme dans le jeu entre le cylindre et le piston. Ce filet permet la lubrification nécessaire pour que le piston glisse librement. Le cylindre étant sur une table tournante, on fait alterner le sens de rotation de la table afin d'éviter l'effet d'entraînement provoqué par un mouvement de rotation unidirectionnel.

Pour la calibration, on doit utiliser un gaz dont les propriétés se rapprochent le plus d'un gaz idéal. C'est-à-dire un gaz où la densité varie le plus linéairement possible avec la

pression. (B_p le plus petit possible). Les gaz atomiques présentant de telles propriétés, nous avons donc calibré avec l'Argon. La calibration fut effectuée à température constante dans la pièce ($21.9 \pm .1^\circ\text{C}$). On a utilisé comme référence la pression atmosphérique. La précision du (R.P.C.) est d'au moins 0.015%.

3.10 Compresseur manuel

Afin de pouvoir travailler à des pressions supérieures à celle de la bonbonne de gaz nous avons utilisé un compresseur manuel de la compagnie High Pressure Equipment (modèle 50-6-15).

Ce compresseur est formé d'un cylindre, de volume intérieur de vingt centimètres cube, dans lequel glisse un piston qui, en s'abaissant, fait diminuer le volume donc, fait augmenter la pression. On abaisse le piston au moyen d'un bras de force. Ce compresseur peut fournir des pressions jusqu'à 15,000psi. Son principe de fonctionnement est le suivant: On injecte le gaz dans le compresseur par la valve d'admission. On ferme cette valve et on ouvre la valve de sortie conduisant aux cellules. On abaisse ensuite le piston qui, en comprimant le gaz fait augmenter la pression. On referme la valve de sortie et on recommence le cycle jusqu'à ce qu'on ait atteint la pression désirée. Dans certains cas, pour atteindre la pression requise plus rapidement nous avons utilisé deux compresseurs en série.

3.11 Détecteur de fuites

Le détecteur de fuites permet de vérifier l'étanchéité du système. Il est composé d'un spectromètre de masse sensible à l'hélium, d'un indicateur de fuites et d'une pompe à diffusion.

Le spectromètre de masse est constitué d'une jauge de pression, d'une source d'ions, d'un écran collecteur d'ions et d'un préamplificateur (voir figure 3.14). Le champ magnétique est produit par un bloc d'Alnico V. Le spectromètre est relié à un système électronique indiquant le taux de fuites. Une pompe à diffusion sert à maintenir la pression en dessous de 0.2 micron afin de faciliter la détection de l'hélium à l'intérieur du spectromètre.

Notre but étant de vérifier si, à haute pression, notre système présentait des fuites, nous avons utilisé la technique suivante: Nous avons couplé au détecteur de fuite un tuyau de caoutchouc ayant à son extrémité une micro-fuite. Cette micro-fuite fut fabriquée à l'atelier de mécanique de l'UQTR. Grâce à cette micro-fuite, le détecteur de fuite peut aspirer de l'air de l'extérieur sans que son système de pompage ne soit sursaturé.

La partie du montage à analyser est remplie d'hélium à une pression un peu supérieure à celle où nous travaillerons (de

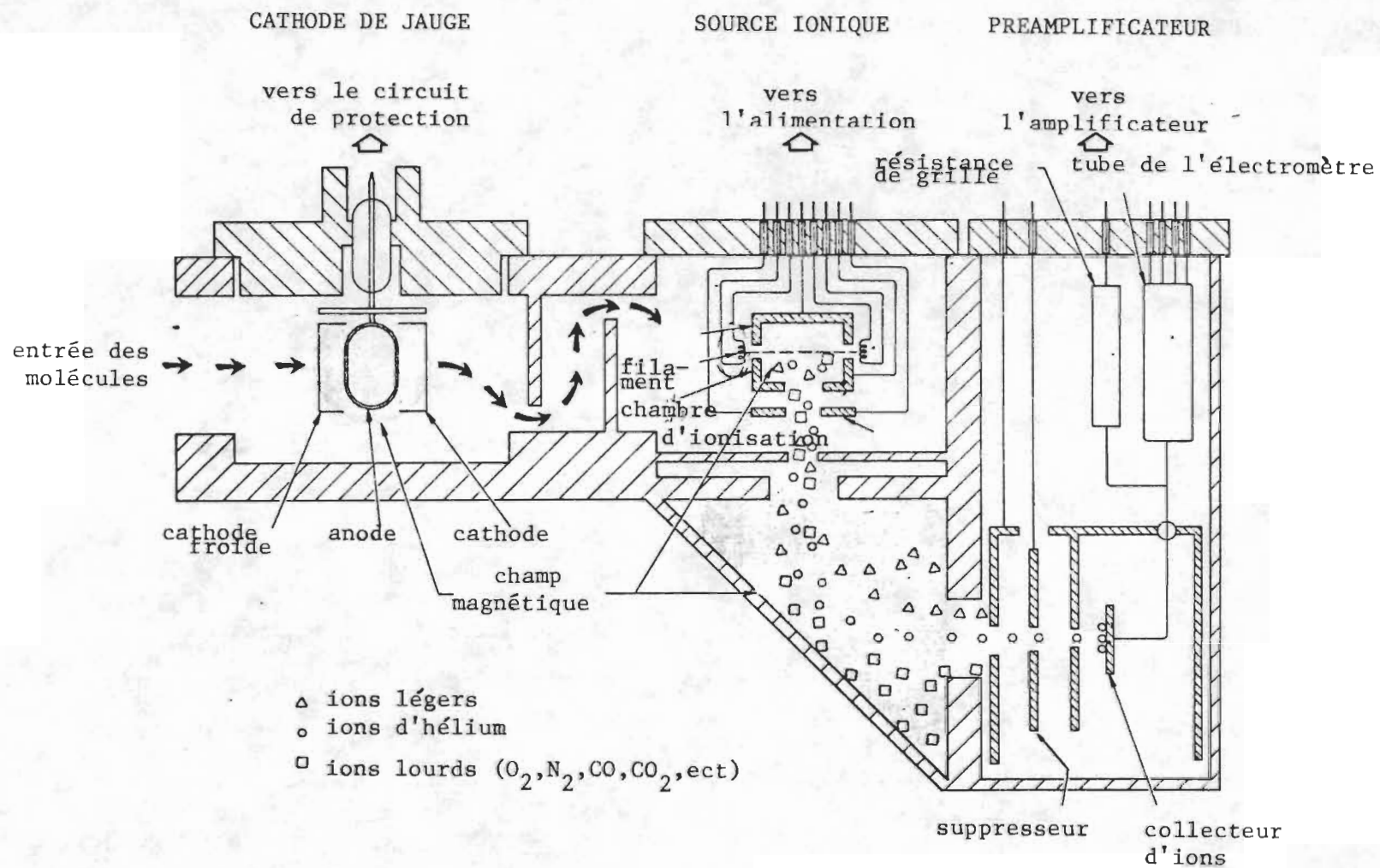


FIGURE 3.14: Schéma du spectromètre de masse

2000 à 8000psi suivant le cas). On promène alors la micro-fuite sur les points du montage susceptibles de présenter une fuite. S'il y a une fuite, l'hélium est aspiré, via la micro-fuite, et est détecté par le spectromètre de masse du détecteur de fuite.

Le détecteur de fuite à spectromètre de masse que nous utilisons est le modèle NRC 925-20 de la compagnie Norton Vacuum Equipment. La limite de résolution de ce détecteur de fuite est de 1.0×10^{-9} cc/sec. Sur nos montages nous ne tolérons aucune fuite supérieure à cette limite.

3.12 Température ambiante

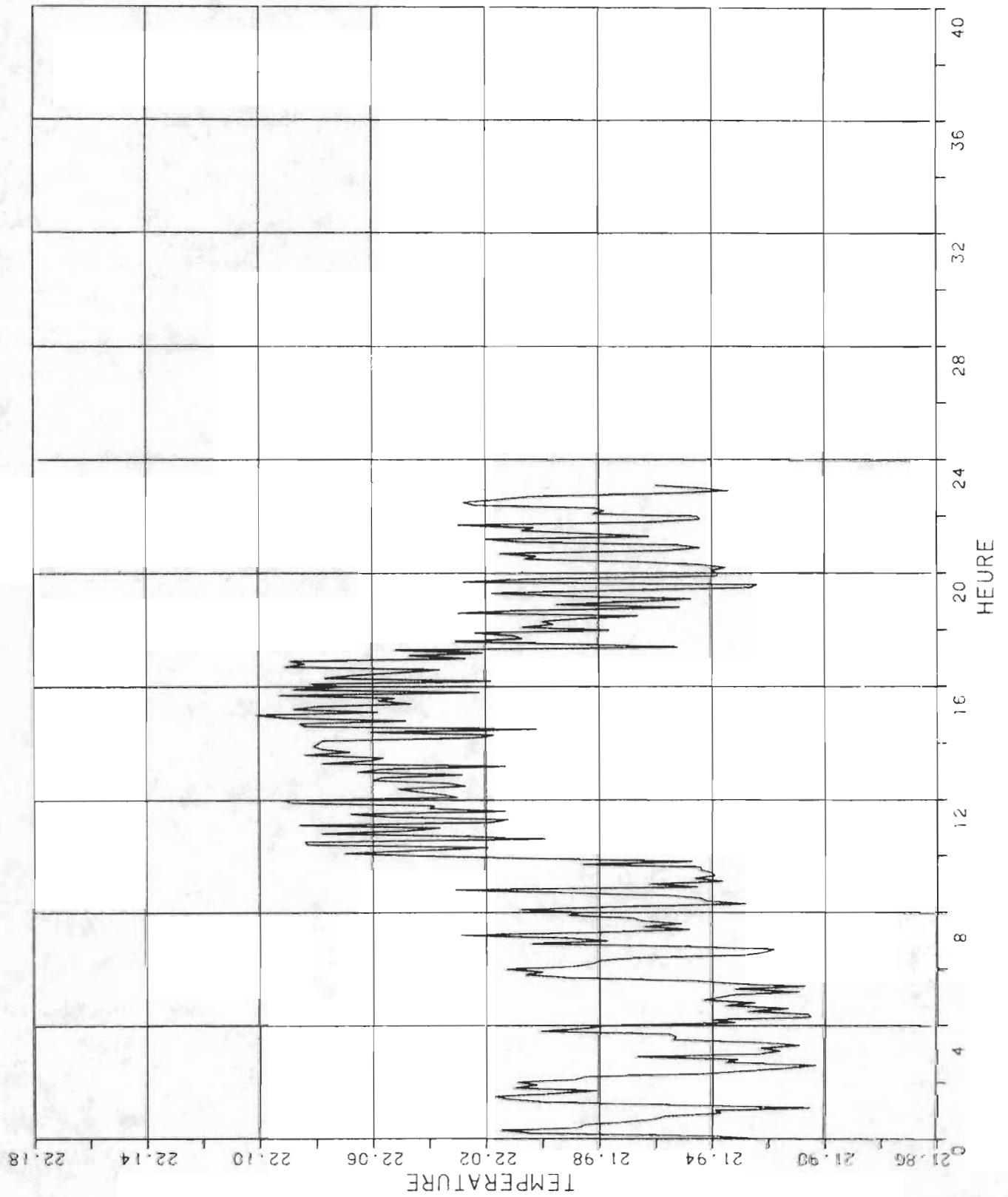
La température ambiante a un certain effet sur le pont de capacitance, les tuyaux de gaz qui sont à l'extérieur du bain, le détecteur précis de pression (D.P.P.) et le référentiel de pression calibré (R.P.C.)

Les références internes du pont de capacitance sont sensibles aux variations de température, elles sont donc logées dans une enceinte bien isolée à l'intérieur du pont. Si on stabilise la température du pont à une valeur entre 22°C et 24°C on a les conditions optimales d'opération du pont. C'est pourquoi nous avons sélectionné la température de la pièce à 22°. La figure (3.15) nous donne la variation type de la température de la pièce sur une période de 24 heures. (de 00.00 hr à 24.00 hr). On y voit que pendant une journée la température se

FIGURE 3.15

TEMPERATURE DE LA PIECE PENDANT 24 HEURES.

75.



maintient à $22.0 \pm .1^{\circ}\text{C}$. Pendant la période où on prend des mesures (entre 9.00 et 17.00 hres) la température est de $22.06 \pm 0.04^{\circ}\text{C}$. La température de la pièce croît un peu pendant cette période car le système de chauffage du bâtiment est alors en marche. Pendant la nuit le chauffage du bâtiment est abaissé, c'est pourquoi la température de la pièce baisse également un peu.

Examinons l'effet du changement de température de la pièce sur le pont. L'enceinte qui isole les capacités de référence du pont a une constante de temps de 6 hres. Le coefficient de température est de $3\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$. Le changement fractionnel de la capacitance dû à la température est donné par

$$\frac{\Delta C}{C} = \alpha \frac{\Delta t}{RM} (\Delta \theta_e) e^{-t/RM}$$

où α =coefficient de température

Δt =temps pris pour mesurer

$\Delta \theta_e$ =changement de température

RM =constante de temps

t =temps écoulé pendant la variation de température

Prenons $t=5\text{min}$. dans notre cas, la pire situation est lorsque

$\Delta \theta_e = .2^{\circ}\text{C}$ et $t \ll RM$. On a donc

$$\frac{\Delta C}{C} = \left[\frac{3\text{ppm}}{^{\circ}\text{C}} \right] \left(\frac{5\text{min}}{360\text{min}} \right) (.2^{\circ}\text{C}) e^0 = .008\text{ppm}$$

Cette quantité est négligeable.

3.13 Liste des appareils

Agitateur, moteur C.A. modèle 7J753FAX, 1/3 H.P. C.G.E.co.

Cellules (2) 0-8000psi

Compresseur manuel, modèle 50-6-15, High pressure Equipment

Contrôleur proportionnel de température, modèle CTC-1A, Melabs

Contrôleur de température arrêt-marche YSI modèle 71A

Détecteur de fuite, modèle NRC 925-50 Norton

Détecteur précis de pression, modèle 145-01, Texas Instrument

Element chauffant de 650 watts

Enregistreur numérique, modèle 5055A, Hewlett-Packard

Pompe mécanique, modèle 1376, Welch Scientific Co.

Pont de capacité à transformateur, système 1621 Genrad

Référence standard de capacité, type 1408-B, Genrad

Standard de pression, modèle PPS-500, Compudyne Corp.

Thermomètre numérique, modèle 2801A, Hewlett-Packard

Thermomètre cryogénique modèle TGC-100, Lake Shore Cryotronics

Valves modèles 44-13161, 44-13106, 44-13121 Aminco

60-11HF4 High pressure

SS-4TW Nupro

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présentons nos mesures expérimentales de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ de l'Hélium, du Néon et de l'Argon. Ces gaz furent utilisés tels que contenus dans le cylindre livré par le manufacturier. Tous ces gaz étaient d'une haute pureté. Les puretés rapportées sont celles notées par le manufacturier après analyse d'un échantillon du lot comprenant notre cylindre. Ces puretés sont, pour chaque gaz:

Hélium (Matheson) Haute pureté 99.995%

Hélium (Union Carbide) Recherche 99.995%

Néon (Union Carbide) Ultra pur 99.996%

Argon (Union Carbide) Prépurifié 99.998%

Argon (Matheson) Prépurifié 99.998%

4.1 Formule de travail

Au chapitre 2 nous avons dérivé l'équation de travail de la méthode d'expansion de Buckingham.

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1-1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2-1)} = & -\frac{B'_\epsilon}{2(A'_\epsilon)^2} [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)] \\ & + \left[\frac{(B'_\epsilon)^2}{(A'_\epsilon)^3} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{(A'_\epsilon)^2} \right] [(\epsilon_1-1)^2 + (\epsilon_2-1)^2] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Cette expression ne se conforme pas à la représentation polynomiale que nous utilisons pour l'analyse des résultats par le programme des moindres carrés. Nous exprimons donc l'équation 4.1 sous la forme polynomiale utilisée dans notre analyse:

$$Y = A^{EXP}(X_1 + X_2) + B^{EXP}(X_1^2 + X_2^2) \quad (4.2)$$

$$\text{où} \quad Y = \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)}$$

$$A^{EXP} = -\frac{B'_\epsilon}{2(A'_\epsilon)^2}$$

$$B^{EXP} = \frac{(B'_\epsilon)^2}{(A'_\epsilon)^4} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{(A'_\epsilon)^3}$$

$$X_1 = (\epsilon_1 - 1)$$

$$X_2 = (\epsilon_2 - 1) \quad (4.3)$$

Le programme des moindres carrés que nous utilisons calculé les coefficients des polynomes de la forme

$$Y = K + A^{CAL}X + B^{CAL}X^2 \quad (4.4a)$$

$$Y = A^{CAL}X + B^{CAL}X^2 \quad (4.4b)$$

etc

Si on compare les équations (4.4a) et (4.2) on voit que ces équations ne sont pas identiques, en effet si on pose

$$X = X_1 + X_2 \quad (4.5)$$

il est évident qu'alors $A^{\text{exp}} = A^{\text{cal}}$ mais, $B^{\text{exp}} \neq B^{\text{cal}}$. Cependant, si on pose

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon + \gamma \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon - \gamma \end{aligned} \quad (4.6)$$

On a

$$X = X_1 + X_2 = (\varepsilon_1 - 1) + (\varepsilon_2 - 1) = (\varepsilon + \gamma - 1) + (\varepsilon - \gamma - 1) = 2(\varepsilon - 1) \quad (4.7)$$

et

$$\begin{aligned} X_1^2 + X_2^2 &= (\varepsilon_1 - 1)^2 + (\varepsilon_2 - 1)^2 = (\varepsilon + \gamma - 1)^2 + (\varepsilon - \gamma - 1)^2 \\ X_1^2 + X_2^2 &= (\varepsilon - 1)^2 + \gamma(\varepsilon - 1) + \gamma^2 + (\varepsilon - 1)^2 - \gamma(\varepsilon - 1) + \gamma^2 = 2(\varepsilon - 1)^2 + 2\gamma^2 \\ X_1^2 + X_2^2 &= \frac{X^2}{2} + 2\gamma^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

En posant (4.8) et (4.5) dans (4.2) celle-ci devient

$$Y = A^{\text{EXP}} X + B^{\text{EXP}} \left[\frac{X^2}{2} \right] + 2B^{\text{EXP}} \gamma^2 \quad (4.9)$$

En comparant (4.9) et (4.4a) on a

$$A^{EXP} = A^{CAL} \quad (4.10a)$$

$$B^{EXP} = 2B^{CAL} \quad (4.10b)$$

$$2B^{EXP}\gamma^2 = 4B^{CAL}\gamma^2 = K \quad (4.10c)$$

Le tableau 4.1 nous donne les valeurs de γ et γ^2 pour une série de mesures (néon à 77°K). On voit que même en prenant la valeur maximale de γ^2 qui est de 7.2×10^{-7} et en prenant $B^{CAL} = 0.13$ qui est donné par le programme des moindres carrés on obtient

$$K = 4(0.13)(7.2 \times 10^{-7}) = 3.7 \times 10^{-7} \quad (4.11)$$

Or, le programme des moindres carrés donne $K = 4 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-4}$. Cette valeur non-nulle de K vient des incertitudes sur chaque point expérimental. On voit cependant que le fait que $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ ne contribue pas à l'ordonnée à l'origine de la courbe. Donc, on peut en toute sécurité poser

$$\begin{aligned} X &= (\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1) \\ X^2 &= 2[(\epsilon_1 - 1)^2 + (\epsilon_2 - 1)^2] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Ensuite, on examine la courbe

$$Y = K + A^{CAL}X + B^{CAL}X^2$$

TABLEAU 4.1

Evaluation de γ^2 pour Néon à 77°K				
Pression en psi	$(\epsilon_1 - 1) \times 10^{-2}$ $\pm 2 \times 10^{-6}$	$(\epsilon_2 - 1) \times 10^{-2}$ $\pm 2 \times 10^{-6}$	$\gamma \times 10^{-4}$ $\pm 2 \times 10^{-6}$	$\gamma^2 \times 10^{-7}$
1950	6.9290	6.9323	0.16	0.003
1750	6.3310	6.3147	-0.81	0.066
1750	6.3740	6.3034	-3.53	1.246
1550	5.6206	5.6400	0.97	0.094
1400	5.0686	5.0697	0.05	0.0003
1350	4.8832	4.8861	0.14	0.002
1200	4.3340	4.3655	1.57	0.248
1100	3.9603	3.9580	-0.11	0.001
975	3.5056	3.3533	-7.61	5.799
875	3.2058	3.0574	-7.42	5.506
875	3.2247	3.0551	-8.48	7.191
775	2.8485	2.7335	-5.75	3.306
675	2.4773	2.3710	-5.32	2.825
600	2.1993	2.1205	-3.94	1.552
550	2.0115	1.9230	-4.43	1.958
487	1.7815	1.6301	-7.57	5.730
437	1.6296	1.4874	-7.11	5.055
437	1.6384	1.4867	-7.59	5.753
387	1.4487	1.3301	-5.93	3.516
350	1.2987	1.1975	-5.06	2.560
243	1.2605	1.1545	-5.30	2.809

donnée par les moindres carrés. Il faut s'assurer que la courbe passe bien par (0,0) c'est à dire que $K = 0$. Pour ce faire on s'assure que $K = 0$ en dedans de trois déviations standard. Dans l'exemple précédent on avait $K=4 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-4}$ si on prend 3 déviations standard on a $K=4 \times 10^{-4} \pm 4.8 \times 10^{-4}$. Donc, on peut prendre $K=0$. On passe ensuite à la courbe

$$Y = A^{\text{cal}} X + B^{\text{cal}} X^2$$

Le programme des moindres carrés nous donne les valeurs numériques de A^{cal} et B^{cal} . Or, en se servant de (4.10)(a)(b),

(4.12) et (4.1) on a

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} = & - \frac{B'_\epsilon}{2(A'_\epsilon)^2} [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{(B'_\epsilon)^2}{(A'_\epsilon)^4} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{(A'_\epsilon)^3} \right] [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]^2 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Le coefficient A^{cal} nous permet d'obtenir B_ϵ alors que le coefficient B^{cal} nous donne C_ϵ

4.2 Facteurs de corrections

L'effet de la pression sur la capacité géométrique C_g des cellules est d'une certaine importance pour quelques gaz (en particulier pour l'hélium). Si on exprime la capacité géométrique à la pression P en terme de la capacité géométrique à vide $C_g(0)$, on a la relation suivante

$$C_g(P) = C_g(0) (1 - KP) \quad (4.14)$$

où K est le facteur de compressibilité. Pour l'acier inoxydable avec lequel sont fabriquées nos cellules on a ⁽⁶⁾

$$K = 0.19 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

Pour les mesures de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ notre équation de travail est donnée par (2.17)

$$\epsilon - 1 = A'_\epsilon d + B'_\epsilon d^2 + C'_\epsilon d^3 \quad (4.16)$$

où

$$\begin{aligned} A'_\epsilon &= 3A_\epsilon \\ B'_\epsilon &= 3(B_\epsilon + A_\epsilon^2) \\ C'_\epsilon &= 3(C_\epsilon + 2A_\epsilon B_\epsilon + A_\epsilon^3) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dans tous nos calculs, nous obtenons la permittivité par la relation

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}$$

où C_0 est la capacité de la cellule à vide. Cependant, on a vu que la capacité géométrique varie avec la pression, on a donc selon (4.14)

$$\epsilon(\text{corr}) = \frac{C}{C_0(1-KP)} \quad (4.19)$$

où $\epsilon(\text{corr})$ est la permittivité corrigée qui tient compte de l'effet de pression. L'équation (4.16) devient alors

$$\epsilon(\text{corr}) - 1 = A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots \quad (4.20)$$

Notre but est d'établir une relation entre (4.16) et (4.20) afin de connaître les paramètres corrigés $A'(\text{corr})$, $B'(\text{corr})$, $C'(\text{corr})$ à partir des paramètres que l'on mesure: A'_ϵ , B'_ϵ , C'_ϵ .

De (4.19) et (4.20) on a

$$\frac{C}{C_0(1-KP)} - 1 = A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) + KP = (A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots)(1 - KP) \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} - 1 &= (A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots) - \\ &\quad (A'_\epsilon(\text{corr})P + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots)KP - KP \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\text{et } P = RT(d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots) \quad (4.24)$$

En combinant (4.23) et (4.24) on a

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} - 1 &= (A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots) - (A'_\epsilon(\text{corr})d + \\ &\quad B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots)KRT(d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots) - \\ &\quad KRT(d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} - 1 &= (A'_\epsilon(\text{corr})d + B'_\epsilon(\text{corr})d^2 + C'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots) - \\ &\quad KRT(A'_\epsilon(\text{corr})d^2 + A'_\epsilon(\text{corr})B_p d^3 + B'_\epsilon(\text{corr})d^3 + \dots) - \\ &\quad KRT(d + B_p d^2 + C_p d^3 + \dots) \end{aligned} \quad (4.26)$$

En rassemblant les termes du même ordre en d on a

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} - 1 &= (A'_\epsilon(\text{corr}) - KRT)d + (B'_\epsilon(\text{corr}) - KRT A'_\epsilon(\text{corr}) - KRT B_p)d^2 \\ &\quad + (C'_\epsilon(\text{corr}) - KRT A'_\epsilon(\text{corr})B_p - KRT B'_\epsilon(\text{corr}) - KRTC_p)d^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.27)$$

En comparant les équations (4.16) et (4.27) on a

$$A'_\epsilon = A'_\epsilon(\text{corr}) - KRT \quad (4.28a)$$

$$B'_\epsilon = B'_\epsilon(\text{corr}) - A'_\epsilon(\text{corr})KRT - KRT B_p \quad (4.28b)$$

$$C'_\epsilon = C'_\epsilon(\text{corr}) - A'_\epsilon(\text{corr})B_p KRT - KRT B'_\epsilon(\text{corr}) - KRT C_p \quad (4.28c)$$

De (4.28a, b, c) en se servant de (4.17) on a

$$A_\epsilon(\text{corr}) = A_\epsilon + \frac{KRT}{3} \quad (4.29a)$$

$$B_\epsilon(\text{corr}) = B_\epsilon + \frac{KRT}{3} (A_\epsilon(\text{corr}) + B_p) \quad (4.29b)$$

$$C_\epsilon(\text{corr}) = C_\epsilon + \frac{KRT}{3} (A_\epsilon(\text{corr})B_p + B_\epsilon(\text{corr}) - 2A_\epsilon^2(\text{corr}) + C_p) \quad (4.29c)$$

Aux tableaux (4.2a), (4.2b) et (4.2c) on présente respectivement les valeurs de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ avec et sans facteur de correction afin de bien voir l'importance relative du facteur de correction.

TABLEAU 4.2 (a)

FACTEUR DE CORRECTION SUR A_{ϵ}

GAZ	TEMPERATURE	A_{ϵ}	CORRECTION	A_{ϵ}
	$^{\circ}\text{K}$	sans correction cm^3/mole	$\frac{K_{RT}}{3}$ cm^3/mole	corrigé cm^3/mole
He	303	0.5185	.0016	0.5202 \pm .0002
Ne	303	0.9955	.0016	0.9970 \pm .0008
Ar	303	4.140	.0016	4.142 \pm .002

TABLEAU 4.2 (b)

FACTEUR DE CORRECTION SUR B_{ϵ}

GAZ	TEMPERATURE °K	B_{ϵ} sans correction	CORRECTION $\frac{KRT}{3} \{A_{\epsilon}(\text{corr})B_p\}$	B_{ϵ} Corrigé
		cm ⁵ /mole ²	cm ⁵ /mole ²	cm ⁵ /mole ²
He	303	-.105	.019	-.086±.005
	77	-.061	.004	-.057±.005
Ne	303	-.19	.02	-.17 ±.01
	77	-.107	-.005	-.112±.006
Ar	303	1.25	-.02	1.23±.05
	192	1.1	-.05	1.1 ±.2

TABLEAU 4.2 (c)

FACTEUR DE CORRECTION SUR C_ϵ

GAZ	TEMPERATURE	C_ϵ sans correction	CORRECTION $\frac{KRT}{3} (A_\epsilon B_p B_\epsilon - 2A_\epsilon^2)$	C_ϵ Corrigé
	$^\circ K$	$cm^3/mole^3$	$cm^3/mole^3$	$cm^3/mole^3$
Ar	303	- 71	2	- 69±2
	192	- 56	1	- 55±6

4.3 Mesures de A_ϵ et de B_p

Pour mesurer A_ϵ et B_p nous avons utilisé le procédé décrit à la section 2.1. Dans ce procédé, on mesure la constante diélectrique (ϵ) en fonction de la pression (P) pour un gaz maintenu à température constante (T). La pression est mesurée précisément grâce à un détecteur précis de pression tel que décrit à la section (3.9). La pression maximale atteinte fut de 200psi. L'équation de travail est l'équation de Clausius-Mossotti (2.5)

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_p) \frac{P}{RT} + \dots \quad (4.30)$$

Si on fait le graphique de $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ en fonction de $\frac{P}{RT}$, l'intercepte nous donne A_ϵ et la pente donne $(B_\epsilon - A_\epsilon B_p)$, d'où nous tirons la valeur de B_p . Les valeurs de qui sont portées en ordonnée ont été calculées en prenant la moyenne des valeurs des deux cellules. L'écart entre les constantes diélectriques (ϵ) mesurées avec chaque cellule est de l'ordre de .0002%. Pour l'hélium et le néon nous avons mesuré la constante diélectrique pour chaque cellule puis nous avons fait la moyenne. Pour l'argon, nous avons mesuré les deux cellules en parallèle. Ceci nous a donc donné directement la constante diélectrique moyenne.

En posant $Y = \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \right) \frac{RT}{P}$ et $X = \frac{P}{RT}$ nous avons soumis, pour chaque gaz, ces valeurs de (X,Y) au programme des moindres carrés afin qu'il calcule les coefficients du polynôme $Y=A + BX$.

En comparant ce polynôme avec (4.30) on voit que $A = A_{\varepsilon}$ et $B = (B_{\varepsilon} - A_{\varepsilon} B_p)$. On détermine ainsi A_{ε} et B_p . Nous avons calculé l'incertitude sur A_{ε} et B_p en prenant trois déviations standard de A et de B (voir appendice C). Les points expérimentaux ainsi que les courbes représentant le polynome retenu ont été tracés grâce au traceur de courbe CAL COMP 1051 à l'aide de l'ordinateur local CYBER-171.

Pour l'hélium, les valeurs de $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{RT}{P}$ et de P/RT sont aux tableaux 4.3 et 4.4. Le tableau 4.5 est le rapport d'ordinateur indiquant les valeurs des coefficients A et B du polynôme $Y = A + BX$ et la figure 4.1 représente cette courbe ainsi que les points expérimentaux avec leurs incertitudes.

Les valeurs de $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{RT}{P}$ et de P/RT pour le néon sont aux tableaux 4.6 et 4.7. Le tableau 4.8 est le rapport d'ordinateur de la courbe $Y = A + BX$. Cette courbe ainsi que les points expérimentaux avec leurs incertitudes sont sur la figure 4.2.

Pour l'argon, les tableaux 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12 donnent les différentes valeurs de $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ et P/RT . Le tableau 4.13 est le rapport d'ordonateur de la courbe $Y = A + BX$ calculée d'après ces points et la figure 4.3 représente cette courbe et les points expérimentaux.

Le tableau 4.14 indique la valeur de A_{ϵ} trouvée pour chacun des gaz. Pour chaque gaz, notre valeur est comparée avec les valeurs généralement citées dans la littérature.

Au tableau 4.15 on compare, pour chaque gaz, notre valeur de B_p avec celle citée dans la littérature.

TABLEAU 4.3
MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p
HELIUM
Série 3

Pression calibrée P	ϵ_A $\pm 10^{-6}$	ϵ_B $\pm 10^{-6}$	$\bar{\epsilon}$ $\pm 10^{-6}$	P/RT $\times 10^{-4}$ mole/l $\pm 5 \times 10^{-9}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ $\times 10^{-1}$ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ $\times 10^{-4}$ cm ³ /mole
±.002psi						
200.064	1.000847	1.000846	1.000846	5.47989	5.146	4
190.001	1.000804	1.000803	1.000804	5.20426	5.147	4
179.995	1.000762	1.000761	1.000762	4.93019	5.149	4
140.019	1.000594	1.000593	1.000594	3.83522	5.158	5
129.968	1.000551	1.000551	1.000551	3.55991	5.159	5
119.948	1.000509	1.000509	1.000509	3.28683	5.162	6
110.007	1.000467	1.000467	1.000467	3.01317	5.164	7
100.001	1.000425	1.000425	1.000425	2.73910	5.166	8
89.966	1.000382	1.000382	1.000382	2.46423	5.166	8

TABLEAU 4.4
MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p
HELIUM
Série 4

Pression calibrée P ±.002psi	ϵ_A ±10 ⁻⁶	ϵ_B ±10 ⁻⁶	$\bar{\epsilon}$ ±10 ⁻⁶	P/RT ×10 ⁻⁴ mole/l ±5×10 ⁻⁹	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ ×10 ⁻¹ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ ×10 ⁻⁴ cm ³ /mole
199.996	1.000847	1.000845	1.000846	5.47803	5.147	4
189.997	1.000805	1.000803	1.000804	5.20415	5.149	4
179.999	1.000763	1.000761	1.000762	4.93029	5.151	4
170.000	1.000721	1.000719	1.000720	4.65642	5.153	4
159.988	1.000678	1.000677	1.000678	4.38218	5.153	4
149.995	1.000636	1.000635	1.000636	4.10846	5.155	5
139.985	1.000594	1.000593	1.000593	3.83428	5.157	5
129.998	1.000552	1.000551	1.000551	3.56073	5.160	5
119.902	1.000509	1.000508	1.000509	3.28420	5.161	6
109.995	1.000467	1.000467	1.000467	3.01284	5.164	7
99.993	1.000425	1.000424	1.000425	2.73888	5.167	8
90.008	1.000382	1.000382	1.000382	2.46538	5.168	8

CASE 1 $Y=A+BX$

A(E) HELIUM

A= .51849657E+00 DEVA= .77053820E-04
 OB= -.70863993E+01 DEVB= .19086814E+00
 STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .86921643E-04

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC
.54798900E-03	.51460000E+00	-.13301576E-04
.52042600E-03	.51470000E+00	-.10862400E-03
.49301900E-03	.51490000E+00	-.10284095E-03
.38352200E-03	.51580000E+00	.21219590E-04
.35599100E-03	.51590000E+00	-.73876070E-04
.32868300E-03	.51620000E+00	.32608538E-04
.30131700E-03	.51640000E+00	.38682135E-04
.27391000E-03	.51660000E+00	.44465189E-04
.24642300E-03	.51660000E+00	-.15031867E-03
.54780300E-03	.51470000E+00	.85380353E-04
.52041500E-03	.51490000E+00	.91298049E-04
.49302900E-03	.51510000E+00	.97229918E-04
.46564200E-03	.51530000E+00	.10315470E-03
.43821800E-03	.51530000E+00	-.91182714E-04
.41084600E-03	.51550000E+00	-.85151636E-04
.38342800E-03	.51570000E+00	-.79446532E-04
.35607300E-03	.51600000E+00	.26705015E-04
.32842000E-03	.51610000E+00	-.69255185E-04
.30128400E-03	.51640000E+00	.38448284E-04
.27388800E-03	.51670000E+00	.14430929E-03
.24653800E-03	.51680000E+00	.50496268E-04

TABLEAU 4.5

Rapport de l'ordinateur pour le calcul
 de A_c et de B_p de l'Hélium

$\frac{[\epsilon-1]}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ en fonction de P/RT pour l'Hélium à 303^0K

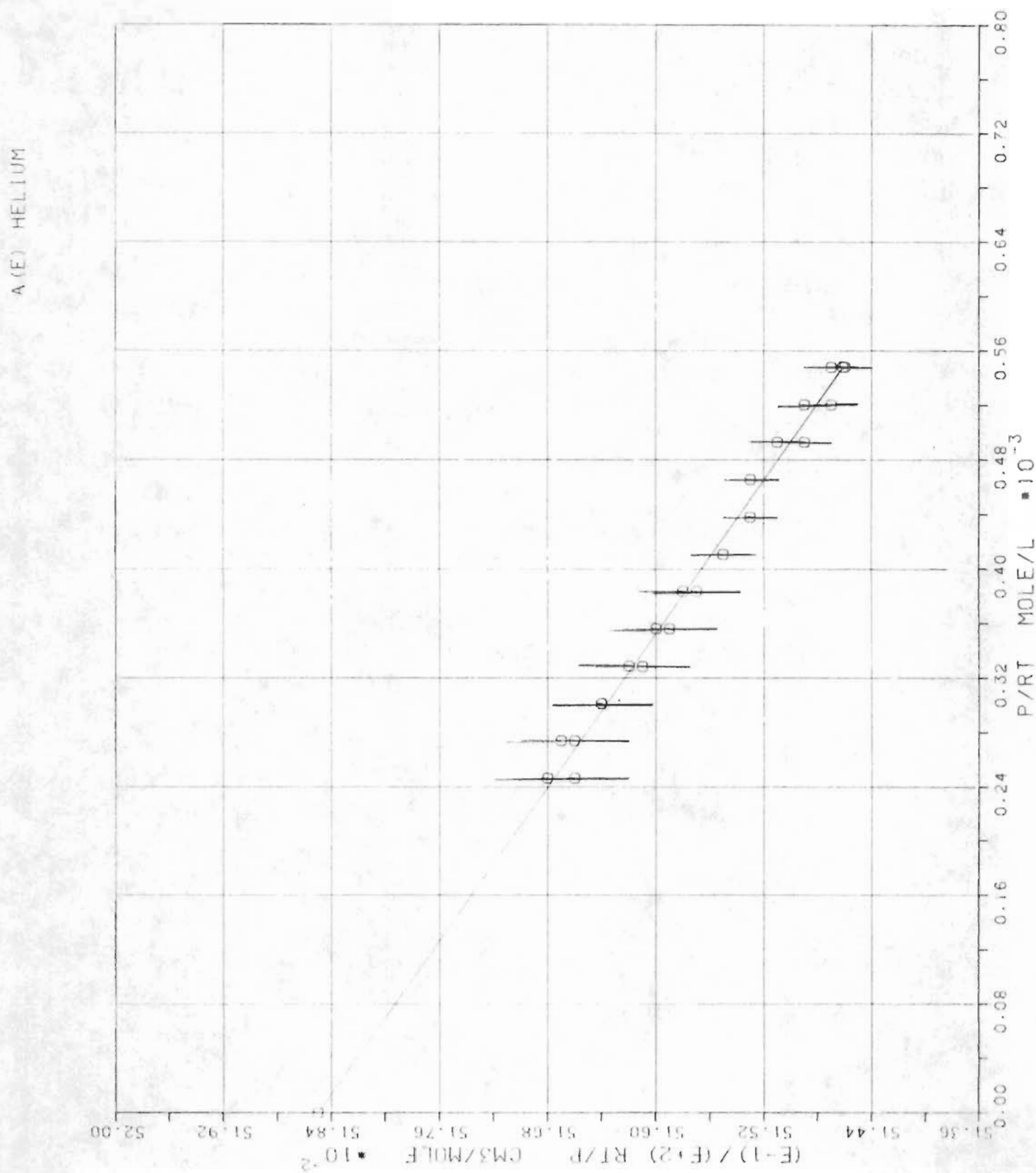


TABLEAU 4.6

MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE

SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

NEON

Série 2

Pression calibrée P ±.002psi	ϵ_A ±10 ⁻⁶	ϵ_B ±10 ⁻⁶	$\bar{\epsilon}$ ±10 ⁻⁶	P/RT ×10 ⁻⁴ mole/l ±5×10 ⁻⁹	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ ×10 ⁻¹ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ ×10 ⁻⁴ cm ³ /mole
200.003	1.001626	1.001624	1.001625	5.47822	9.883	6
190.000	1.001545	1.001543	1.001544	5.20423	9.885	6
180.010	1.001464	1.001463	1.001463	4.93060	9.888	7
169.991	1.001383	1.001382	1.001382	4.65617	9.891	7
160.006	1.001302	1.001301	1.001302	4.38267	9.895	8
149.998	1.001221	1.001220	1.001220	4.10855	9.898	8
139.998	1.001140	1.001139	1.001140	3.83464	9.902	9
129.998	1.001059	1.001059	1.001059	3.56073	9.909	9
109.996	1.000897	1.000896	1.000896	3.01287	9.915	10
100.005	1.000815	1.000815	1.000815	2.73920	9.919	10
90.001	1.000734	1.000734	1.000734	2.46519	9.922	11

TABLEAU 4.7

MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

NEON

Série 3

Pression calibrée P ± .002psi	ϵ_A ±10 ⁻⁶	ϵ_B ±10 ⁻⁶	$\bar{\epsilon}$ ±10 ⁻⁶	P/RT ×10 ⁻⁴ mole/l	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ ×10 ⁻¹ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ ×10 ⁻⁴ cm ³ /mole
200.000	1.001625	1.001624	1.001625	5.47814	9.880	6
190.005	1.001544	1.001543	1.001544	5.20437	9.881	6
180.005	1.001463	1.001462	1.001463	4.93046	9.885	7
159.992	1.001301	1.001300	1.001301	4.38229	9.891	7
139.995	1.001139	1.001139	1.001139	3.83456	9.897	8
119.990	1.000977	1.000977	1.000977	3.28661	9.906	8

CASE 1 $Y=A+BX$

A(E) NEON

A=	.99546668E+00	DEVA=	.28224331E-03
OB=	-.13740975E+02	DEVB=	.65533852E+00

OSTANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .25123850E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC
.54782200E-03	.98830000E+00	.36092934E-03
.52042300E-03	.98850000E+00	.18444037E-03
.49306000E-03	.98880000E+00	.10844609E-03
.46561700E-03	.98910000E+00	.31352523E-04
.43826700E-03	.98950000E+00	.55536869E-04
.41085500E-03	.98980000E+00	-.21130725E-04
.38346400E-03	.99020000E+00	.24902410E-05
.35607300E-03	.99090000E+00	.32611121E-03
.30128700E-03	.99150000E+00	.17329818E-03
.27392000E-03	.99190000E+00	.19724893E-03
.24651900E-03	.99220000E+00	.12073248E-03
.54781400E-03	.98800000E+00	.60819408E-04
.52043700E-03	.98810000E+00	-.21536725E-03
.49304600E-03	.98850000E+00	-.19174629E-03
.43822900E-03	.98910000E+00	-.34498529E-03
.38345600E-03	.98970000E+00	-.49761969E-03
.32866100E-03	.99060000E+00	-.35055639E-03

TABLEAU 4.8
Rapport de l'ordinateur pour le calcul
de A_{ϵ} et de B_p du Néon

FIGURE 4.2.

$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right) \frac{RT}{P}$ en fonction de P/RT pour le Néon à 303°K

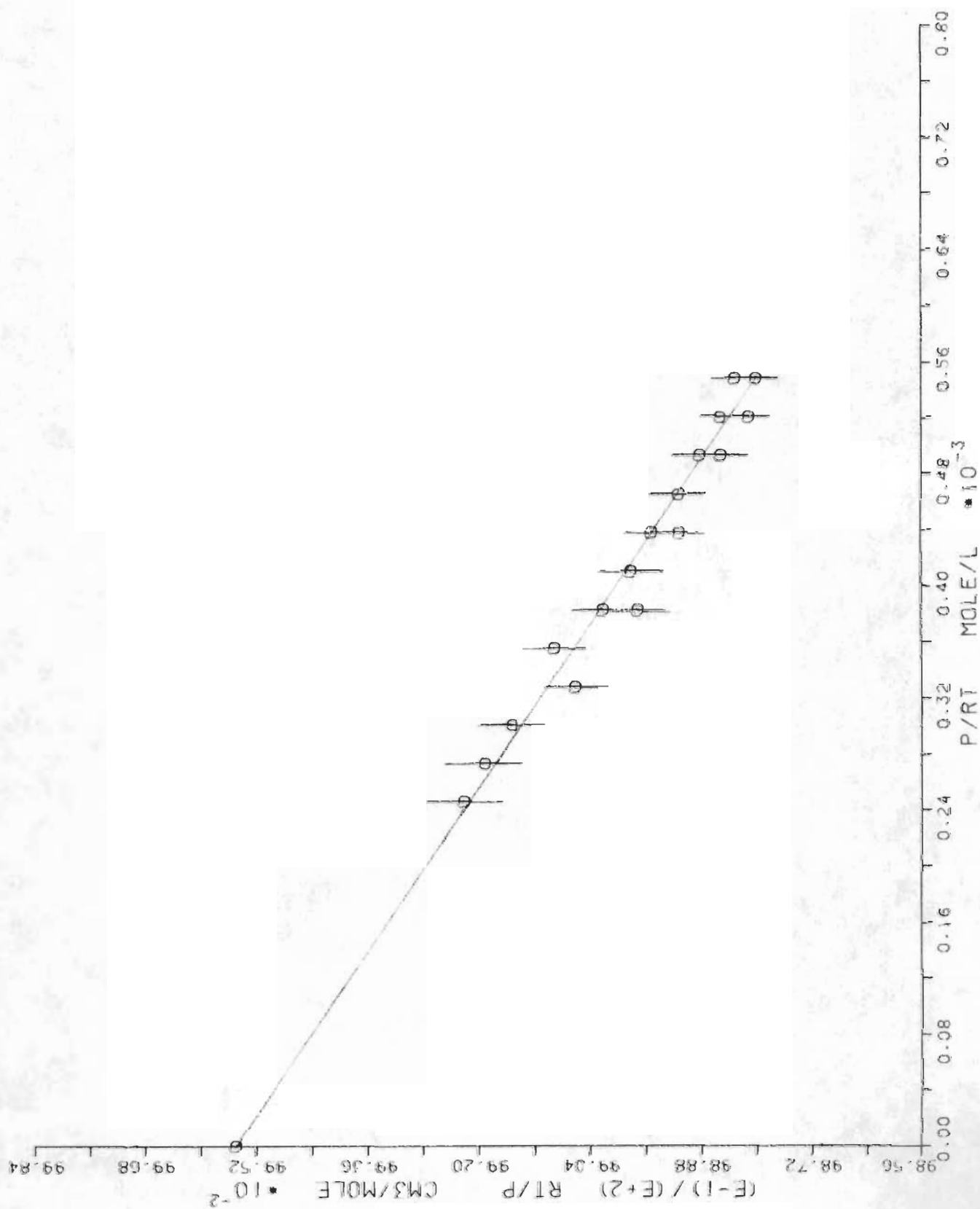


TABLEAU 4.9

MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

ARGON

Série 1

Pression calibrée P ± .002 psi	ϵ ± 3 × 10 ⁻⁶	P/RT × 10 ⁻⁴ mole/l	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ × 10 ⁻³ cm ³ /mole
199.993	1.068657	5.47523	4.170	2
190.000	1.006520	5.20165	4.169	2
170.007	1.005829	4.65430	4.167	2
160.004	1.005484	4.38045	4.166	2
150.006	1.005139	4.10673	4.164	2
140.006	1.004794	3.83296	4.163	3
130.000	1.004449	3.55902	4.161	3
110.002	1.003761	3.01154	4.158	3
100.007	1.003418	2.73790	4.156	3
90.000	1.003074	2.46394	4.155	3

TABLEAU 4.10

MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

ARGON

Série 2

Pression calibrée P	ϵ	P/RT	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$
$\pm .002 \text{ psi}$	$\pm 3 \times 10^{-6}$	$\times 10^{-4} \text{ mole/l}$ $\pm 5 \times 10^{-9}$	cm^3/mole	$\times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$
194.993	1.006692	5.33835	4.169	2
175.003	1.006001	4.79108	4.167	2
165.004	1.005656	4.51733	4.165	2
155.006	1.005310	4.24362	4.164	2
145.011	1.004965	3.96998	4.162	3
135.004	1.004620	3.69602	4.161	3
125.009	1.004276	3.42239	4.159	3
105.000	1.003588	2.87460	4.156	3
94.998	1.003245	2.60077	4.154	3

TABLEAU 4.11

MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

ARGON

série 3

Pression calibrée P	$\bar{\epsilon}$	P/RT $\times 10^{-4}$ mole/l $\pm 5 \times 10^{-9}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ $\times 10^{-3}$ cm ³ /mole
$\approx .002$ psi	$\pm 3 \times 10^{-6}$			
199.998	1.006868	5.47537	4.172	2
190.008	1.006522	5.20187	4.170	2
180.016	1.006176	4.92832	4.169	2
170.013	1.005830	4.65447	4.167	2
160.006	1.005485	4.38050	4.166	2
150.000	1.005139	4.10657	4.164	2
140.006	1.004794	3.83296	4.163	3
130.004	1.004446	3.55913	4.158	3
120.002	1.004105	3.28531	4.159	3
110.008	1.003762	3.01170	4.158	3
100.015	1.003418	2.73812	4.156	3
89.977	1.003073	2.46331	4.154	3

TABLEAU 4.12
MESURES DE PRESSION ET DE CONSTANCE DIELECTRIQUE
SERVANT A L'EVALUATION DE A_{ϵ} ET DE B_p

ARGON

Série 4

Pression calibrée P	$\bar{\epsilon}$	P/RT $\times 10^{-4}$ mole/l $\pm 5 \times 10^{-9}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P}$ cm ³ /mole	$\Delta \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \right)$ $\times 10^{-3}$ cm ³ /mole
$\pm .002$ psi	$\pm 3 \times 10^{-6}$			
194.975	1.006689	5.33785	4.168	2
184.981	1.006344	5.06425	4.167	2
175.001	1.006000	4.79102	4.166	2
165.010	1.005655	4.51750	4.165	2
155.002	1.005310	4.24351	4.163	2
145.001	1.004965	3.96971	4.162	2
134.999	1.004620	3.69588	4.160	3
125.009	1.004275	3.42239	4.158	3
114.996	1.003932	3.14826	4.158	3
104.994	1.003588	2.87443	4.155	3
95.002	1.003245	2.60088	4.154	3

A(E) ARGON

A= .41405423E+01 DEVA= .67363737E-03
 OB= .55073876E+02 DEVB= .16593576E+01
 OSTANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .97685364E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC
.54752300E-03	.41700000E+01	-.69649684E-03
.52016500E-03	.41690000E+01	-.18978573E-03
.46543000E-03	.41670000E+01	.82468289E-03
.43804500E-03	.41660000E+01	.13328810E-02
.41067300E-03	.41640000E+01	.84036314E-03
.38329600E-03	.41630000E+01	.13481207E-02
.35590200E-03	.41610000E+01	.85681442E-03
.30115400E-03	.41580000E+01	.87199900E-03
.27379000E-03	.41560000E+01	.37904056E-03
.24639400E-03	.41550000E+01	.88784447E-03
.53383500E-03	.41690000E+01	-.94264562E-03
.47910800E-03	.41670000E+01	.71382412E-04
.45173300E-03	.41650000E+01	-.42097022E-03
.42436200E-03	.41640000E+01	.86456847E-04
.39699800E-03	.41620000E+01	-.40650160E-03
.36960200E-03	.41610000E+01	.10230232E-03
.34223900E-03	.41590000E+01	-.39071121E-03
.28746000E-03	.41560000E+01	-.37381933E-03
.26007700E-03	.41540000E+01	-.86573138E-03
.54753700E-03	.41720000E+01	.13027321E-02
.52018700E-03	.41700000E+01	.80900265E-03
.49283200E-03	.41690000E+01	.13155485E-02
.46544700E-03	.41670000E+01	.82374664E-03
.43805000E-03	.41660000E+01	.13326056E-02
.41065700E-03	.41640000E+01	.84124432E-03
.38329600E-03	.41630000E+01	.13481207E-02
.35591300E-03	.41580000E+01	-.21437914E-02
.32853100E-03	.41590000E+01	.36424149E-03
.30117000E-03	.41580000E+01	.87111782E-03
.27381200E-03	.41560000E+01	.37782893E-03
.24633100E-03	.41540000E+01	-.10868587E-03
.53378500E-03	.41680000E+01	-.19398919E-02
.50642500E-03	.41670000E+01	-.14330707E-02
.47910200E-03	.41660000E+01	-.92828714E-03
.45175000E-03	.41650000E+01	-.42190648E-03
.42435100E-03	.41630000E+01	-.91293734E-03
.39697100E-03	.41620000E+01	-.40501461E-03
.36958800E-03	.41600000E+01	-.89692665E-03
.34223900E-03	.41580000E+01	-.13907112E-02
.31482600E-03	.41580000E+01	.11902897E-03
.28744300E-03	.41550000E+01	-.13728831E-02
.26008800E-03	.41540000E+01	-.86633719E-03

TABLEAU 4.13
 Rapport de l'ordinateur pour le calcul
 de A_c et de B_p de l'Argon

FIGURE 4.3.

$\frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)} \frac{RT}{P}$ en fonction de P/RT pour l'Argon à 303⁰K

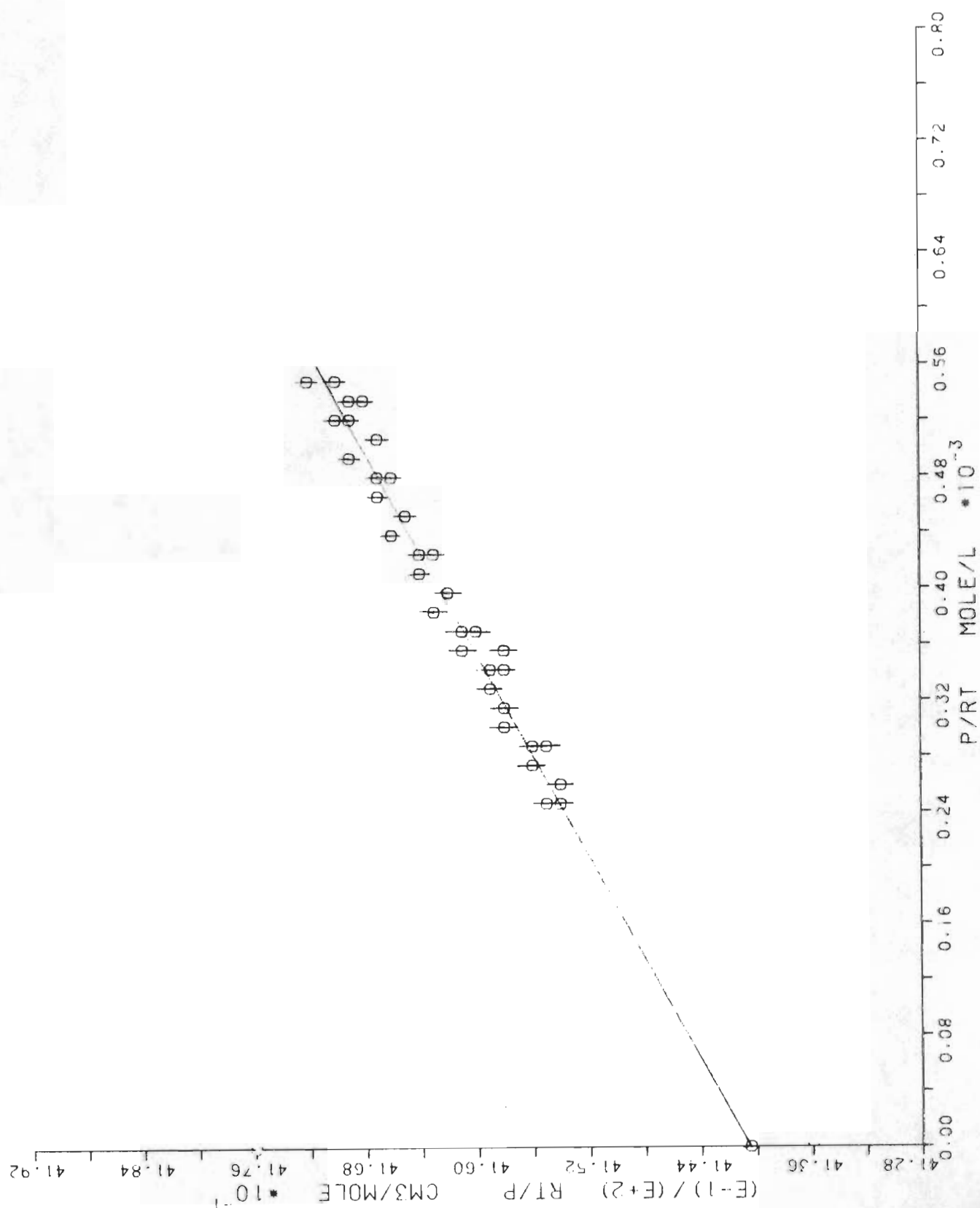


TABLEAU 4.14
PREMIER COEFFICIENT DU VIRIEL
DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE A_{ϵ}

GAZ		A_{ϵ} cm ³ /mole	
	Notre travail	Littérature	Références
He	.5185 (corr).5202 \pm .0002	.519 \pm .001 .5173 .518 \pm .001 .5210 \pm .0002	5 32 31 6
Ne	.9955 (corr).9970 \pm .0008	.998 \pm .001 .9953 .996 \pm .001	5 32 31
Ar	4.140 (corr)4.142 \pm .002	4.142 4.1397 \pm .0006	32 24

TABLEAU 4.15

DEUXIEME COEFFICIENT DU VIRIEL DE LA PRESSION

GAZ	Température	B _p en cm ³ /mole		Références
		Notre travail	Littérature	
He	303	13 ± 1		33
	300		11.6 ± 0.5	
Ne	303	13 ± 2		33
	300		11 ± 1	
Ar	303	-13 ± 1		33
	300		-15.6 ± 0.5	

4.4 Mesures de B_ϵ et C_ϵ

4.4.1. Traitement des mesures expérimentales

Pour mesurer les deuxième et troisième coefficients du viriel diélectrique nous avons utilisé la méthode d'expansion de Buckingham telle que décrite à la section (2.4).

Dans le cadre d'une expérience, les mesures que nous effectuons sont les suivantes.

- Pression: Nous effectuons une lecture grossière de la pression afin d'identifier le point expérimental. Cette lecture n'entre aucunement dans les calculs.

C_I - La mesure de la capacité totale des cellules A et B, en parallèle, lorsque la cellule A est remplie de gaz et la cellule B est vide.

C'_I - La mesure de la capacité totale des cellules A et B, en parallèle, lorsque, après l'expansion A vers B, l'équilibre thermodynamique est atteint et qu'on a la même densité de gaz dans les deux cellules.

C_{II} - La mesure de la capacité totale des cellules A et B, placées en parallèle, lorsque la cellule B est remplie de gaz et que la cellule A est vide.

C'_{II} - La mesure de la capacité totale des cellules A et B, en parallèle, lorsque, après l'expansion B vers A, l'équilibre thermodynamique est atteint et qu'on a la même densité dans les deux cellules.

C_{A0} - La capacité géométrique de la cellule A.

C_{B0} - La capacité géométrique de la cellule B.

On prend ces mesures (C_I , C'_I , C_{II} , C'_{II} , C_{A0} , C_{B0}) ainsi que leurs incertitudes expérimentales pour différentes pressions. Ces données sont ensuite traitées par le programme JACTRI (voir appendice B) qui calcule les quantités suivantes:

($\epsilon_1 - 1$) - Où ϵ_1 est la constante diélectrique du gaz dans la cellule A lorsque la cellule B est vide avant l'expansion de A vers B.

$$\epsilon_1 = \frac{C_I - C_{B0}}{C_{A0}}$$

L'incertitude absolue sur $(\epsilon_1 - 1)$ - JACTRI calcule l'incertitude sur la quantité $(\epsilon_1 - 1)$.

$$\sigma_{(\epsilon-1)} = \left[2 \left(\frac{\Delta C}{C_{A0}} \right)^2 + \left(\frac{(C_I - C_{B0}) \Delta C}{C_{A0}^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

où ΔC est l'incertitude sur la capacité

$$D_A / ((\epsilon_1 - 1) C_0) = 0 \text{ où } D_A = C_I - C_I$$

$$\text{et } C_0 = \frac{C_{A0} + C_{B0}}{2}$$

Le programme JACTRI nous donne également les valeurs de $(\epsilon_2 - 1)$, $D_B / ((\epsilon_2 - 1) C_0)$, $(D_A / ((\epsilon_1 - 1) C_0) + D_B / ((\epsilon_2 - 1) C_0))$, $((\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1))$, ainsi que leurs incertitudes.

De plus, le programme calcule le poids sur la quantité $(D_A / ((\epsilon_1 - 1) C_0) + D_B / ((\epsilon_2 - 1) C_0))$.

En effet, comme nous prenons des mesures sur une plage de densité assez grande, les points expérimentaux n'ont pas tous la même magnitude. Le poids est calculé en faisant le rapport de l'incertitude absolue maximale rencontrée dans la série de données avec l'incertitude absolue du point. Par la suite, dans le calcul des moindres carrés, un point sera autant de fois présent que la valeur du poids associé à ce point.

Toutes les quantités que nous venons d'énumérer ici sont rapportées, pour chaque gaz et chaque température, dans les différents tableaux des pages suivantes.

4.4.2. Résultats détaillés

Les diverses valeurs expérimentales de l'hélium à 303K font l'objet des tableaux (4.16 à 4.21) et de la figure (4.4).

Pour l'hélium à 77K les résultats des mesures sont aux tableaux (4.22 à 4.27) et à la figure (4.5).

Le néon à 303K est présenté aux tableaux (4.28 à 4.33) et à la figure (4.6).

Le néon à 77K fait l'objet des tableaux (4.34 à 4.43) et des figures (4.7 à 4.8).

Dans ce cas, nous avons présenté notre traitement de données au complet. Après avoir présenté les diverses quantités expérimentales, nous présentons le rapport d'ordinateur de la courbe $D_A/(\epsilon_1-1)C_0 = K_A + m_A(\epsilon_1-1)$ (tableau (4.39)) puis de la courbe $D_B/(\epsilon_2-1)C_0 = K_B + m_B(\epsilon_2-1)$ (tableau (4.40)) où $m_A = m_B = -B'_E/(2(A'_E)^2) = m$. On s'assure que $K_A = -K_B$ et que $m_A = m_B$. Ici, $K_A = .0258 \pm .0002$ et $K_B = -.0260 \pm .0003$ alors que $m_A = -.147$

$\pm .005$ et $m_B = -.148 \pm .007$. Nous présentons un graphique de ces deux courbes à la figure (4.7). Nous examinons ensuite la courbe

$$\frac{D_A}{(\epsilon_1-1)C_0} + \frac{D_B}{(\epsilon_2-1)C_0} = K + m [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$$

et où chaque point expérimental a la même pondération. On s'assure que $K = 0$ dans les limites d'erreurs. Ici, $K = -.0001 \pm .0003$. On est donc justifié de faire la courbe

$$\frac{D_A}{(\epsilon_1-1)C_0} + \frac{D_B}{(\epsilon_2-1)C_0} = m [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)] \quad (\text{tableau 4.42}).$$

On y voit que $m = -.149 \pm .002$. Finalement on analyse la courbe

$$\frac{D_A}{(\epsilon_1-1)C_0} + \frac{D_B}{(\epsilon_2-1)C_0} = m [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)] \quad (\text{tableau 4.43})$$

où chaque point expérimental a été pondéré suivant la procédure de la section 4.4.1. On y voit que $m = -.1487 \pm .0009$.

L'argon à 303K est présenté aux tableaux (4.44 à 4.50) et à la figure (4.9).

Enfin, les mesures de l'argon à 192K sont présentées aux tableaux (4.51 à 4.56) et à la figure (4.10).

Le tableau (4.57) contient nos valeurs expérimentales de B_E pour les différents gaz, comparées avec les valeurs mesurées par d'autres expérimentateurs.

Valeurs de capacité à vide

Hélium 303°K

Séries 1 et 2

PRESSION	CAO	CBO	CO
.4200000E+04	100.2090	99.5336	99.8713
.4000000E+04	100.2087	99.5335	99.8711
.3800000E+04	100.2087	99.5333	99.8710
.3600000E+04	100.2087	99.5333	99.8710
.3400000E+04	100.2085	99.5333	99.8709
.3200000E+04	100.2085	99.5333	99.8709
.3000000E+04	100.2085	99.5334	99.8710
.2800000E+04	100.2085	99.5334	99.8710
.2600000E+04	100.2090	99.5333	99.8712
.2400000E+04	100.2090	99.5333	99.8712
.2200000E+04	100.2090	99.5333	99.8712
.2100000E+04	100.2090	99.5336	99.8713
.2000000E+04	100.2087	99.5335	99.8711
.1900000E+04	100.2087	99.5333	99.8710
.2500000E+04	99.4639	100.5886	100.0263
.2250000E+02	99.4639	100.5886	100.0263
.1250000E+04	99.4639	100.5886	100.0263
.3000000E+04	100.2083	99.5328	99.8705
.1500000E+04	100.2083	99.5328	99.8705
.2500000E+04	100.2083	99.5327	99.8705
.1250000E+04	100.2083	99.5327	99.8705

PRESSION	CI	CIP	CII	CIIP
.4200000E+04	201.3058	201.2839	201.3181	201.3353
.4000000E+04	201.2648	201.2432	201.2344	201.2507
.3800000E+04	201.1872	201.1672	201.1854	201.2012
.3600000E+04	201.1588	201.1391	201.1365	201.1518
.3400000E+04	201.0791	201.0609	201.0612	201.0757
.3200000E+04	201.0119	200.9949	201.0060	201.0198
.3000000E+04	200.9521	200.9360	200.9103	200.9233
.2800000E+04	200.8388	200.8243	200.8300	200.8421
.2600000E+04	200.7907	200.7767	200.7682	200.7797
.2400000E+04	200.7280	200.7151	200.7046	200.7154
.2200000E+04	200.6348	200.6233	200.6257	200.6356
.2100000E+04	200.5172	200.5074	200.5351	200.5441
.2000000E+04	200.4969	200.4872	200.4925	200.5013
.1900000E+04	200.4585	200.4493	200.4678	200.4762
.2500000E+04	200.9716	200.9817	200.9689	200.9573
.2250000E+02	200.8886	200.8977	200.8928	200.8821
.1250000E+04	200.5146	200.5199	200.5074	200.5018
.3000000E+04	200.9138	200.8979	200.8967	200.9099
.1500000E+04	200.3192	200.3118	200.3195	200.3263
.2500000E+04	200.7317	200.7185	200.7302	200.7412
.1250000E+04	200.2267	200.2205	200.2386	200.2444

TABEAU 4.17

Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion
Hélium 303°K
Séries 1 et 2

PRESSION(Psi)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.4200000E+04	.1582883E-01	.1749397E-05	.1088025E-01	.8946740E-04
.4000000E+04	.1499194E-01	.1748908E-05	.1088654E-01	.9446190E-04
.3800000E+04	.1450168E-01	.1748624E-05	.1090936E-01	.9765550E-04
.3600000E+04	.1401039E-01	.1748337E-05	.1093458E-01	.1010800E-03
.3400000E+04	.1325587E-01	.1747895E-05	.1095269E-01	.1068335E-03
.3200000E+04	.1270128E-01	.1747571E-05	.1087909E-01	.1114982E-03
.3000000E+04	.1173877E-01	.1747006E-05	.1108872E-01	.1206407E-03
.2800000E+04	.1093201E-01	.1746535E-05	.1108272E-01	.1295437E-03
.2600000E+04	.1030710E-01	.1746171E-05	.1117175E-01	.1373977E-03
.2400000E+04	.9668121E-02	.1745798E-05	.1118515E-01	.1464786E-03
.2200000E+04	.8875422E-02	.1745336E-05	.1116879E-01	.1595611E-03
.2100000E+04	.7962135E-02	.1744798E-05	.1131807E-01	.1778636E-03
.2000000E+04	.7538166E-02	.1744552E-05	.1168899E-01	.1878687E-03
.1900000E+04	.7292032E-02	.1744412E-05	.1153430E-01	.1942097E-03
.2500000E+04	.9110376E-02	.1727161E-05	-.1272939E-01	.1552091E-03
.2250000E+02	.8353829E-02	.1726724E-05	-.1280514E-01	.1692655E-03
.1250000E+04	.4522381E-02	.1724515E-05	-.1237961E-01	.3126679E-03
.3000000E+04	.1161024E-01	.1746942E-05	.1138401E-01	.1219773E-03
.1500000E+04	.5811150E-02	.1743558E-05	.1171681E-01	.2437029E-03
.2500000E+04	.9938442E-02	.1745967E-05	.1108248E-01	.1424951E-03
.1250000E+04	.4999362E-02	.1743087E-05	.1161652E-01	.2832746E-03

TABLEAU 4.19

Valeurs de (ϵ_2-1) et de $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et leurs incertitudes expérimentales
Hélium à 303°K

Séries 1 et 2

$(D_A/(E_1-1) + D_B/(E_2-1))/C_0$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS	$((E_1-1) + (E_2-1))$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS
-.3176841E-02	.1274636E-03	3	.3142822E-01	.2465603E-05	1
-.3347671E-02	.1327068E-03	3	.3018623E-01	.2465094E-05	1
-.2976346E-02	.1384920E-03	3	.2892358E-01	.2464576E-05	1
-.3017015E-02	.1423064E-03	3	.2814888E-01	.2464256E-05	1
-.2702823E-02	.1505844E-03	3	.2660104E-01	.2463620E-05	1
-.2550924E-02	.1578520E-03	3	.2537585E-01	.2463115E-05	1
-.2259829E-02	.1682441E-03	3	.2381559E-01	.2462470E-05	1
-.2181034E-02	.1830875E-03	2	.2187819E-01	.2461673E-05	1
-.2227107E-02	.1928792E-03	2	.2076924E-01	.2461211E-05	1
-.1946273E-02	.2053907E-03	2	.1950456E-01	.2460691E-05	1
-.1759952E-02	.2252650E-03	2	.1778181E-01	.2459982E-05	1
-.1376404E-02	.2553476E-03	2	.1569198E-01	.2459120E-05	1
-.1207241E-02	.2658107E-03	2	.1506945E-01	.2458869E-05	1
-.1349311E-02	.2773971E-03	2	.1444211E-01	.2458614E-05	1
-.1802162E-02	.2179552E-03	2	.1835091E-01	.2456477E-05	1
-.1982460E-02	.2386311E-03	2	.1675989E-01	.2455823E-05	1
-.9747094E-03	.4363373E-03	1	.9168288E-02	.2452711E-05	1
-.2220300E-02	.1718259E-03	3	.2331287E-01	.2462273E-05	1
-.1127033E-02	.3459131E-03	1	.1158013E-01	.2457450E-05	1
-.2286494E-02	.2020537E-03	2	.1982485E-01	.2460839E-05	1
-.1191734E-02	.4069643E-03	1	.9846266E-02	.2456740E-05	1

TABLEAU 4.20

Valeurs de $D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$ et leurs incertitudes expérimentales ainsi que la pondération

Hélium à 303°K

Séries 1 et 2

CASE 10 Y=AX

1HELIUM DA+DB 303K SERIES 2 ET 3 POIDS

A= -.10224894E+00 DEVA= .10125389E-02
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .15972402E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.31428220E-01	-.31768410E-02	.36661133E-04	3
.30186230E-01	-.33476710E-02	-.26116103E-03	3
.28923580E-01	-.29763460E-02	-.18940648E-04	3
.28148880E-01	-.30170150E-02	-.13882190E-03	3
.26601040E-01	-.27028230E-02	.17105103E-04	3
.25375850E-01	-.25509240E-02	.43729726E-04	3
.23815590E-01	-.22598290E-02	.17528980E-03	3
.21878190E-01	-.21810340E-02	.55987703E-04	2
.20769240E-01	-.22271070E-02	-.10347426E-03	2
.19504560E-01	-.19462730E-02	.48047556E-04	2
.17781810E-01	-.17599520E-02	.58219197E-04	2
.15691980E-01	-.13764040E-02	.22808430E-03	2
.15069450E-01	-.12072410E-02	.33359427E-03	2
.14442110E-01	-.13493110E-02	.12737942E-03	2
.18350910E-01	-.18021620E-02	.74199068E-04	2
.16759890E-01	-.19824600E-02	-.26877904E-03	2
.91682880E-02	-.97470940E-03	-.37261684E-04	1
.23312870E-01	-.22203000E-02	.16341621E-03	3
.11580130E-01	-.11270330E-02	.57023000E-04	1
.19824850E-01	-.22864940E-02	-.25942413E-03	2
.98462660E-02	-.11917340E-02	-.18496375E-03	1

1

TABLEAU 4.21
 Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e

$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0]$$

$$X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

Hélium à 303°K

Séries 1 et 2

FIGURE 4.4

 $D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$
Hélium à 303⁰K

Séries 1 et 2

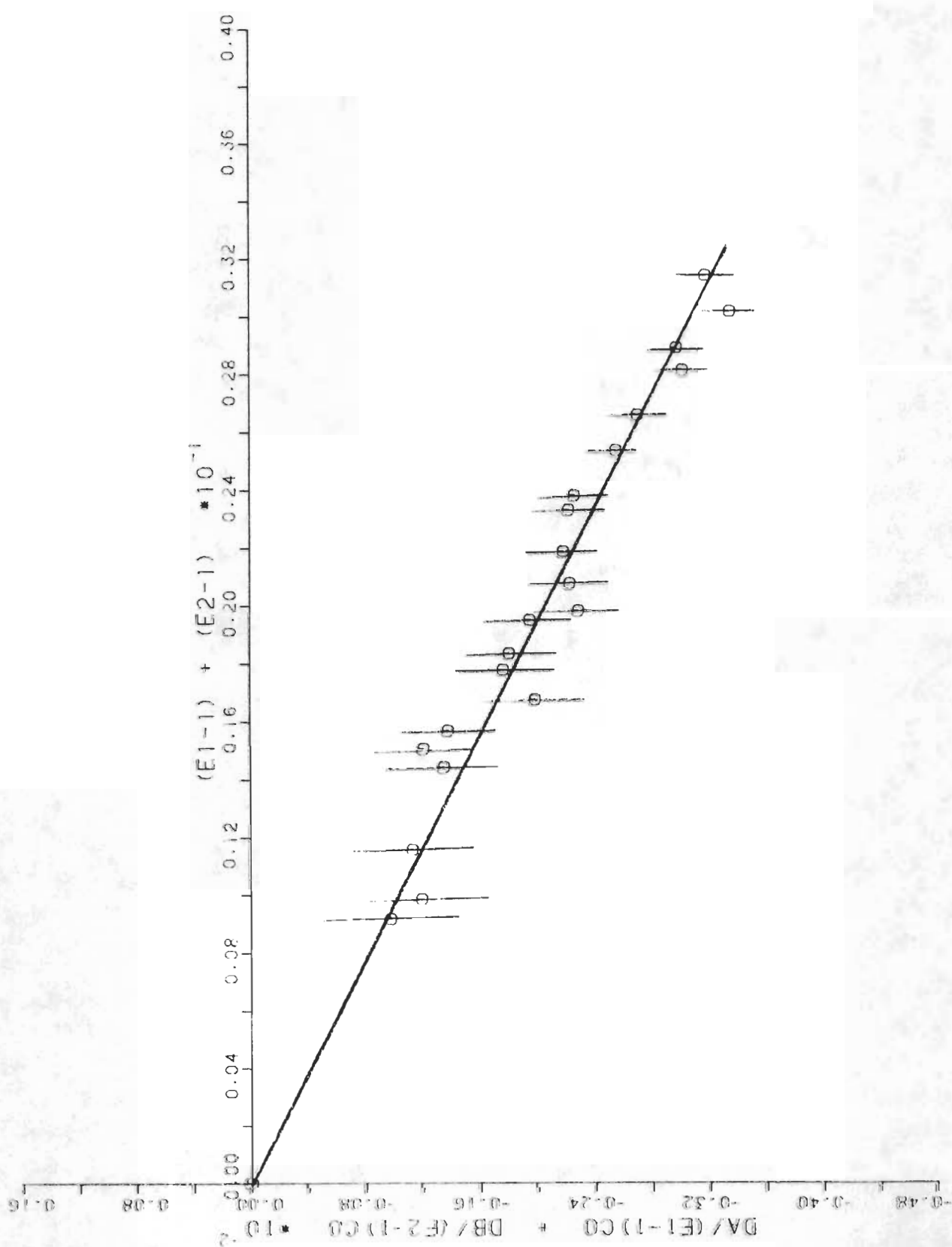


TABLEAU 4.22

Valeurs de capacité à vide

Hélium à 77°K

PRESSION	CAO	CBO	CO
.1950000E+04	99.0894	99.8804	99.4849
.1800000E+04	99.0907	99.8805	99.4856
.1800000E+04	99.0956	99.8821	99.4889
.1750000E+04	99.0969	99.8835	99.4902
.1700000E+04	99.0952	99.8814	99.4883
.1700000E+04	99.0913	99.8814	99.4864
.1600000E+04	99.0906	99.8807	99.4857
.1400000E+04	99.0907	99.8808	99.4858
.1200000E+04	99.0907	99.8809	99.4858
.1100000E+04	99.0956	99.8821	99.4889
.1000000E+04	99.0907	99.8809	99.4858
.1000000E+04	99.0953	99.8816	99.4884
.9750000E+03	99.0894	99.8804	99.4849
.9000000E+03	99.0907	99.8805	99.4856
.8000000E+03	99.0906	99.8807	99.4857
.7000000E+03	99.0907	99.8808	99.4858
.6000000E+03	99.0907	99.8809	99.4858
.5000000E+03	99.0907	99.8809	99.4858
.4870000E+03	99.0894	99.8804	99.4849

PRESSION	CI	CIP	CII	CIIP
.1950000E+04	201.5953	201.6559	201.5937	201.5170
.1800000E+04	201.4032	201.4588	201.4194	201.3478
.1800000E+04	201.4046	201.4602	201.4239	201.3526
.1750000E+04	201.3598	201.4141	201.3770	201.3074
.1700000E+04	201.2956	201.3495	201.3143	201.2468
.1700000E+04	201.2924	201.3473	201.3129	201.2450
.1600000E+04	201.1826	201.2342	201.1922	201.1281
.1400000E+04	200.9433	200.9893	200.9547	200.8981
.1200000E+04	200.6946	200.7354	200.7050	200.6561
.1100000E+04	200.5763	200.6141	200.5966	200.5518
.1000000E+04	200.4349	200.4700	200.4530	200.4117
.1000000E+04	200.4336	200.4685	200.4591	200.4179
.9750000E+03	200.3066	200.3392	200.2478	200.2125
.9000000E+03	200.2093	200.2395	200.1641	200.1313
.8000000E+03	200.0981	200.1257	200.0544	200.0248
.7000000E+03	199.9762	200.0009	199.9381	199.9119
.6000000E+03	199.8502	199.8720	199.8178	199.7950
.5000000E+03	199.7192	199.7378	199.6949	199.6755
.4870000E+03	199.6510	199.6684	199.5948	199.5780

TABLEAU 4.23

Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion

Hélium à 77°K

PRESSION(Psi)	(E1-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DA/((E1-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.1950000E+04	.2649628E-01	.1763541E-05	.2298956E-01	.5367222E-04
.1800000E+04	.2454317E-01	.1762361E-05	.2277109E-01	.5794248E-04
.1800000E+04	.2449049E-01	.1762243E-05	.2281933E-01	.5806532E-04
.1750000E+04	.2401084E-01	.1761936E-05	.2273066E-01	.5922426E-04
.1700000E+04	.2340174E-01	.1761605E-05	.2315094E-01	.6076780E-04
.1700000E+04	.2340972E-01	.1761679E-05	.2357287E-01	.6074918E-04
.1600000E+04	.2231594E-01	.1761045E-05	.2324203E-01	.6372639E-04
.1400000E+04	.1989894E-01	.1759615E-05	.2323630E-01	.7146670E-04
.1200000E+04	.1738811E-01	.1758134E-05	.2358559E-01	.8178737E-04
.1100000E+04	.1613190E-01	.1757307E-05	.2355223E-01	.8815342E-04
.1000000E+04	.1476728E-01	.1756591E-05	.2389162E-01	.9630362E-04
.1000000E+04	.1469999E-01	.1756470E-05	.2386359E-01	.9674176E-04
.9750000E+03	.1349085E-01	.1755864E-05	.2428965E-01	.1054178E-03
.9000000E+03	.1249461E-01	.1755255E-05	.2429539E-01	.1138223E-03
.8000000E+03	.1137141E-01	.1754597E-05	.2439688E-01	.1250653E-03
.7000000E+03	.1013920E-01	.1753872E-05	.2448683E-01	.1402648E-03
.6000000E+03	.8866624E-02	.1753126E-05	.2471366E-01	.1603974E-03
.5000000E+03	.7544603E-02	.1752352E-05	.2478081E-01	.1885038E-03
.4870000E+03	.6874600E-02	.1751982E-05	.2544161E-01	.2068825E-03

TABLEAU 4.24

Valeurs de $D_A/(\epsilon_1-1)C_0$ et de (ϵ_1-1) et leurs incertitudes expérimentales
Hélium à 77°K

PRESSION(PSI)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.1950000E+04	.2627042E-01	.1749442E-05	-.2934751E-01	.5414694E-04
.1800000E+04	.2451129E-01	.1748406E-05	-.2936207E-01	.5803254E-04
.1800000E+04	.2449087E-01	.1748366E-05	-.2926246E-01	.5807877E-04
.1750000E+04	.2399395E-01	.1748050E-05	-.2915595E-01	.5928050E-04
.1700000E+04	.2340476E-01	.1747741E-05	-.2898862E-01	.6077354E-04
.1700000E+04	.2342979E-01	.1747756E-05	-.2912983E-01	.6071018E-04
.1600000E+04	.2223553E-01	.1747067E-05	-.2897678E-01	.6397088E-04
.1400000E+04	.1985567E-01	.1745671E-05	-.2865306E-01	.7163715E-04
.1200000E+04	.1735467E-01	.1744206E-05	-.2832249E-01	.8195956E-04
.1100000E+04	.1620811E-01	.1743514E-05	-.2778249E-01	.8775265E-04
.1000000E+04	.1483166E-01	.1742732E-05	-.2798975E-01	.9590021E-04
.1000000E+04	.1483957E-01	.1742724E-05	-.2790636E-01	.9584623E-04
.9750000E+03	.1279530E-01	.1741552E-05	-.2773109E-01	.1111624E-03
.9000000E+03	.1194327E-01	.1741054E-05	-.2760516E-01	.1190912E-03
.8000000E+03	.1084394E-01	.1740410E-05	-.2743748E-01	.1311633E-03
.7000000E+03	.9677536E-02	.1739730E-05	-.2721295E-01	.1469705E-03
.6000000E+03	.8472090E-02	.1739027E-05	-.2705099E-01	.1678808E-03
.5000000E+03	.7241625E-02	.1738312E-05	-.2692803E-01	.1964053E-03
.4870000E+03	.6257484E-02	.1737749E-05	-.2698686E-01	.2272973E-03

TABLEAU 4.25

Valeurs de $\rho_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de (ϵ_2-1) et leurs incertitudes expérimentales
Hélium à 77°K

(DA/(E1-1)+DB/(E2-1))/CO

INCERTITUDE
ABSOLUE

POIDS

((E1-1)+(E2-1))

INCERTITUDE
ABSOLUE

POIDS

-.6357947E-02	.7624040E-04	4	.5276669E-01	.2484074E-05	1
-.6590972E-02	.8200675E-04	4	.4905446E-01	.2482507E-05	1
-.6443130E-02	.8212627E-04	4	.4898137E-01	.2482395E-05	1
-.6425281E-02	.8379553E-04	4	.4800479E-01	.2481954E-05	1
-.5837685E-02	.8594270E-04	4	.4680650E-01	.2481502E-05	1
-.5556953E-02	.8588474E-04	4	.4683951E-01	.2481565E-05	1
-.5734753E-02	.9029577E-04	3	.4455147E-01	.2480630E-05	1
-.5416762E-02	.1011898E-03	3	.3975461E-01	.2478631E-05	1
-.4736902E-02	.1157866E-03	3	.3474278E-01	.2476548E-05	1
-.4230269E-02	.1243847E-03	2	.3234001E-01	.2475474E-05	1
-.4098136E-02	.1359089E-03	2	.2959894E-01	.2474414E-05	1
-.4042777E-02	.1361817E-03	2	.2953956E-01	.2474323E-05	1
-.3441445E-02	.1531992E-03	2	.2628615E-01	.2473067E-05	1
-.3309770E-02	.1647368E-03	2	.2443789E-01	.2472284E-05	1
-.3040606E-02	.1812323E-03	2	.2221535E-01	.2471364E-05	1
-.2726121E-02	.2031613E-03	2	.1981673E-01	.2470370E-05	1
-.2337329E-02	.2321880E-03	1	.1733871E-01	.2469345E-05	1
-.2147225E-02	.2722292E-03	1	.1478623E-01	.2468292E-05	1
-.1545248E-02	.3073507E-03	1	.1313208E-01	.2467634E-05	1

TABEAU 4.26

Valeurs de $D_A/(E_1-1)C_0 + D_B/(E_2-1)C_0$ et de $[(E_1-1) + (E_2-1)]$ et leurs incertitudes expérimentales ainsi que la pondération
Hélium à 77°K

CASE 10 Y=AX

1HELIUM DA+DB 77K POIDS

A= -.12923194E+00 DEVA= .92484463E-03
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .26493682E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.52766690E-01	-.63579470E-02	.46119470E-03	4
.49054460E-01	-.65909720E-02	-.25156899E-03	4
.48981370E-01	-.64431300E-02	-.11317255E-03	4
.48004790E-01	-.64252810E-02	-.22152888E-03	4
.46806500E-01	-.58376850E-02	.21120978E-03	4
.46839510E-01	-.55569530E-02	.49620773E-03	4
.44551470E-01	-.57347530E-02	.22719881E-04	3
.39754610E-01	-.54167620E-02	-.27919664E-03	3
.34742780E-01	-.47369020E-02	-.24702515E-03	3
.32340010E-01	-.42302690E-02	-.50906780E-04	2
.29598940E-01	-.40981360E-02	-.27300757E-03	2
.29539560E-01	-.40427770E-02	-.22532237E-03	2
.26286150E-01	-.34414450E-02	-.44434850E-04	2
.24437890E-01	-.33097700E-02	-.15161408E-03	2
.22215350E-01	-.30406060E-02	-.16967323E-03	2
.19816730E-01	-.27261210E-02	-.16516655E-03	2
.17338710E-01	-.23373290E-02	-.96613876E-04	1
.14786230E-01	-.21472250E-02	-.23637182E-03	1
.13132080E-01	-.15452480E-02	.15183617E-03	1

TABLEAU 4.27

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e

$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0]$$

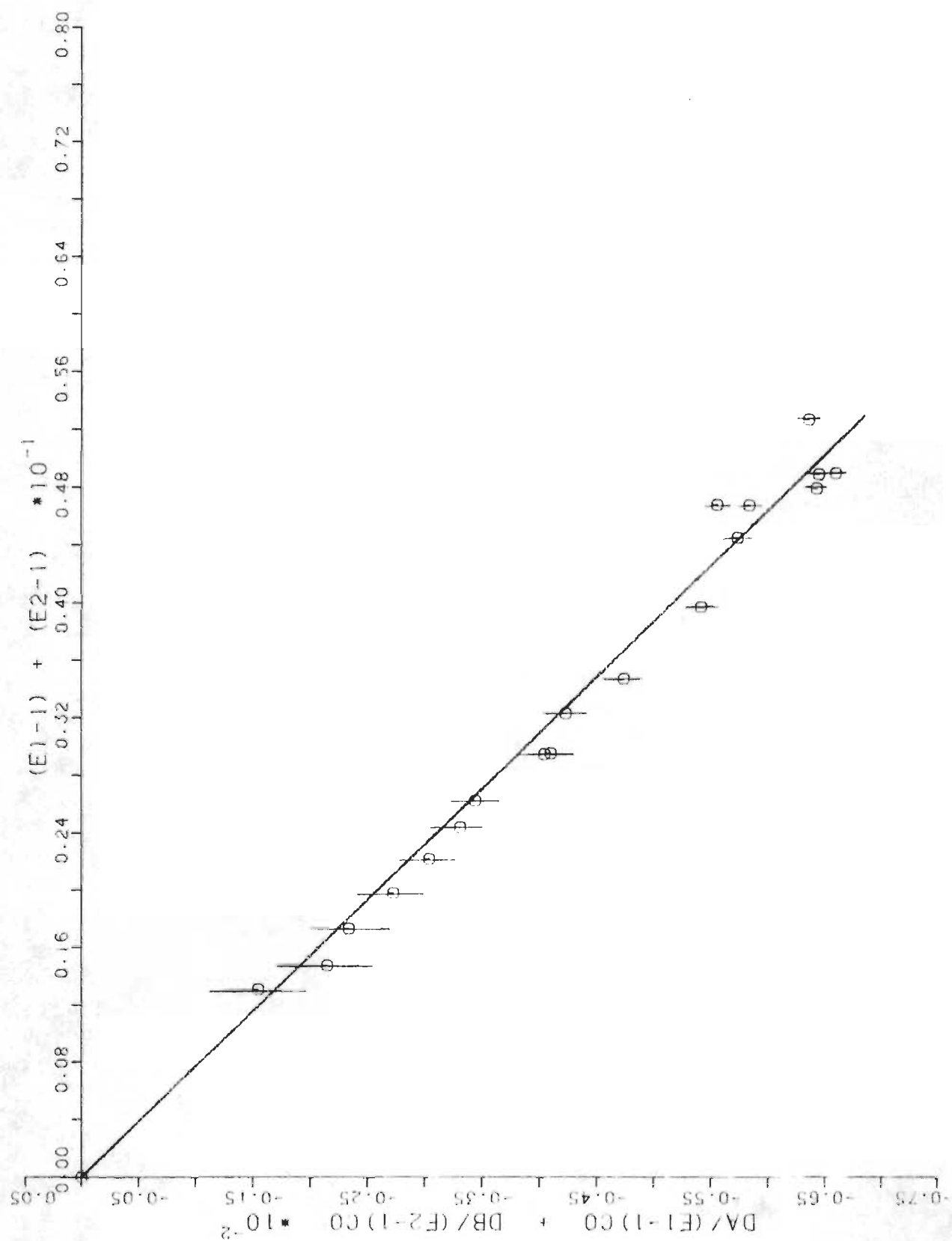
$$X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

Hélium à 77°K

FIGURE 4.5

 $D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$

Hélium à 77°K



Valeurs de capacité à vide

Néon à 303⁰K

PRESSION	CAO	CBO	CO
.4000000E+04	99.4639	100.5889	100.0264
.3750000E+04	99.4638	100.5892	100.0265
.3200000E+04	99.4640	100.5885	100.0263
.3000000E+04	100.1774	100.4252	100.3013
.2800000E+04	100.1774	100.4252	100.3013
.2600000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.2000000E+04	99.4639	100.5889	100.0264
.2000000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.1850000E+04	99.4638	100.5892	100.0265
.1800000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.1600000E+04	99.4640	100.5885	100.0263
.1500000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.1400000E+04	100.1774	100.4252	100.3013
.1300000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.1000000E+04	99.4639	100.5889	100.0264
.1000000E+04	100.1775	100.4252	100.3014
.9000000E+03	100.1774	100.4252	100.3013
.7500000E+03	100.1775	100.4252	100.3014

PRESSION	CI	CIP	CII	CIIF
.4000000E+04	202.9489	202.9729	202.9814	202.9350
.3750000E+04	202.7547	202.7776	202.7848	202.7420
.3200000E+04	202.4453	202.4666	202.4542	202.4180
.3000000E+04	202.6243	202.6259	202.6637	202.6506
.2800000E+04	202.5331	202.5346	202.4906	202.4792
.2600000E+04	202.3774	202.3792	202.3834	202.3729
.2000000E+04	201.5055	201.5199	201.5019	201.4817
.2000000E+04	201.9538	201.9559	201.9737	201.9663
.1850000E+04	201.4047	201.4188	201.4049	201.3863
.1800000E+04	201.8538	201.8559	201.8313	201.8249
.1600000E+04	201.2529	201.2656	201.2420	201.2258
.1500000E+04	201.6133	201.6155	201.6279	201.6230
.1400000E+04	201.5680	201.5701	201.5422	201.5378
.1300000E+04	201.4902	201.4922	201.4890	201.4849
.1000000E+04	200.7824	200.7906	200.7720	200.7626
.1000000E+04	201.2791	201.2808	201.2856	201.2826
.9000000E+03	201.2293	201.2308	201.2147	201.2121
.7500000E+03	201.1087	201.1101	201.1136	201.1115

TABLEAU 4.29

Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion

Néon à 303°K

PRESSION(PSI)	(E1-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DA/((E1-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.4000000E+04	.2911609E-01	.1758450E-05	.8275025E-02	.4856130E-04
.3750000E+04	.2716265E-01	.1757297E-05	.8428462E-02	.5205371E-04
.3200000E+04	.2405695E-01	.1755460E-05	.8851668E-02	.5877420E-04
.3000000E+04	.2018120E-01	.1740692E-05	.7904356E-03	.6986533E-04
.2800000E+04	.1927081E-01	.1740161E-05	.7760410E-03	.7316588E-04
.2600000E+04	.1771555E-01	.1739252E-05	.1013004E-02	.7958914E-04
.2000000E+04	.1460530E-01	.1749905E-05	.9856833E-02	.9681045E-04
.2000000E+04	.1348706E-01	.1736790E-05	.1552370E-02	.1045422E-03
.1850000E+04	.1358987E-01	.1749312E-05	.1037263E-01	.1040448E-03
.1800000E+04	.1248883E-01	.1736209E-05	.1676450E-02	.1128983E-03
.1600000E+04	.1206869E-01	.1748418E-05	.1052034E-01	.1171596E-03
.1500000E+04	.1008809E-01	.1734815E-05	.2174237E-02	.1397657E-03
.1400000E+04	.9636904E-02	.1734555E-05	.2172577E-02	.1463095E-03
.1300000E+04	.8859275E-02	.1734103E-05	.2250739E-02	.1591519E-03
.1000000E+04	.7335325E-02	.1745655E-05	.1117583E-01	.1927624E-03
.1000000E+04	.6752015E-02	.1732882E-05	.2510202E-02	.2088223E-03
.9000000E+03	.6255902E-02	.1732597E-05	.2390533E-02	.2253826E-03
.7500000E+03	.5051034E-02	.1731898E-05	.2763382E-02	.2791453E-03

TABLEAU 4.30

Valeurs de $D_A/(E_1-1)C_0$

et de (E_1-1)

et leurs incertitudes expérimentales

Néon à 303°K

PRESSION (PSI)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.4000000E+04	.2911454E-01	.1738782E-05	-.1593285E-01	.4857063E-04
.3750000E+04	.2715799E-01	.1737633E-05	-.1575546E-01	.5206955E-04
.3200000E+04	.2387649E-01	.1735730E-05	-.1515738E-01	.5922509E-04
.3000000E+04	.2052373E-01	.1736597E-05	-.6363681E-02	.6870137E-04
.2800000E+04	.1880006E-01	.1735593E-05	-.6045594E-02	.7499999E-04
.2600000E+04	.1773161E-01	.1734971E-05	-.5903838E-02	.7951913E-04
.2000000E+04	.1440616E-01	.1730219E-05	-.1401808E-01	.9815580E-04
.2000000E+04	.1365195E-01	.1732601E-05	-.5404185E-02	.1032816E-03
.1850000E+04	.1343981E-01	.1729654E-05	-.1383581E-01	.1052129E-03
.1800000E+04	.1223398E-01	.1731779E-05	-.5215613E-02	.1152522E-03
.1600000E+04	.1182541E-01	.1728731E-05	-.1369572E-01	.1195765E-03
.1500000E+04	.1020859E-01	.1730606E-05	-.4785457E-02	.1381179E-03
.1400000E+04	.9356217E-02	.1730113E-05	-.4688628E-02	.1507007E-03
.1300000E+04	.8825474E-02	.1729806E-05	-.4631685E-02	.1597634E-03
.1000000E+04	.7149894E-02	.1726024E-05	-.1314358E-01	.1977683E-03
.1000000E+04	.6800086E-02	.1728636E-05	-.4398454E-02	.2073481E-03
.9000000E+03	.6095084E-02	.1728229E-05	-.4252919E-02	.2313314E-03
.7500000E+03	.5087369E-02	.1727647E-05	-.4115469E-02	.2771536E-03

TABLEAU 4.31

Valeurs de $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de (ϵ_2-1) et leurs incertitudes expérimentales
Néon à 303°K

$(D_A/(E_1-1)+D_B/(E_2-1))/C_0$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS	$((E_1-1)+(E_2-1))$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS
-.7657820E-02	.6868264E-04	6	.5823064E-01	.2472955E-05	1
-.7327000E-02	.7362626E-04	5	.5432063E-01	.2471327E-05	1
-.6305712E-02	.8343871E-04	5	.4793343E-01	.2468683E-05	1
-.5573245E-02	.9798491E-04	4	.4070493E-01	.2458816E-05	1
-.5269553E-02	.1047771E-03	4	.3807088E-01	.2457731E-05	1
-.4890835E-02	.1125065E-03	3	.3544716E-01	.2456648E-05	1
-.4161244E-02	.1378652E-03	3	.2901146E-01	.2460859E-05	1
-.3851815E-02	.1469563E-03	3	.2713901E-01	.2453232E-05	1
-.3463185E-02	.1479698E-03	3	.2702968E-01	.2460040E-05	1
-.3539163E-02	.1613354E-03	2	.2472281E-01	.2452240E-05	1
-.3175384E-02	.1674064E-03	2	.2389410E-01	.2458755E-05	1
-.2611220E-02	.1964968E-03	2	.2029669E-01	.2450425E-05	1
-.2516051E-02	.2100409E-03	2	.1899312E-01	.2449893E-05	1
-.2380947E-02	.2255075E-03	2	.1768475E-01	.2449355E-05	1
-.1967745E-02	.2761696E-03	1	.1448522E-01	.2454887E-05	1
-.1888252E-02	.2942788E-03	1	.1355210E-01	.2447664E-05	1
-.1862386E-02	.3229730E-03	1	.1235099E-01	.2447175E-05	1
-.1352087E-02	.3933653E-03	1	.1013840E-01	.2446269E-05	1

TABLEAU 4.32

Valeurs de $D_A/(E_1-1)C_0 + D_B/(E_2-1)C_0$ et de $[(E_1-1) + (E_2-1)]$ et leurs incertitudes expérimentales ainsi que la pondération

Néon à 303°K

CASE 10 Y=AX

1NEON DA+DB 303K SERIES 1 ET 2 POIDS

A= -.13441776E+00 DEVA= .53241469E-03
 O STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .14570234E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.58230640E-01	-.76578200E-02	.16941209E-03	6
.54320630E-01	-.73270000E-02	-.25342692E-04	5
.47933430E-01	-.63057120E-02	.13739220E-03	5
.40704930E-01	-.55732450E-02	-.10177956E-03	4
.38070880E-01	-.52695530E-02	-.15215066E-03	4
.35447160E-01	-.48908350E-02	-.12610722E-03	3
.29011460E-01	-.41612440E-02	-.26158859E-03	3
.27139010E-01	-.38518150E-02	-.20385012E-03	3
.27029680E-01	-.34631850E-02	.17008399E-03	3
.24722810E-01	-.35391630E-02	-.21597830E-03	2
.23894100E-01	-.31753840E-02	.36407356E-04	2
.20296690E-01	-.26112200E-02	.11701557E-03	2
.18993120E-01	-.25160510E-02	.36961611E-04	2
.17684750E-01	-.23809470E-02	-.38025509E-05	2
.14485220E-01	-.19677450E-02	-.20674201E-04	1
.13552100E-01	-.18882520E-02	-.66609099E-04	1
.12350990E-01	-.18623860E-02	-.20219361E-03	1
.10138400E-01	-.13520870E-02	.10694000E-04	1

TABLEAU 4.33

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e où
 $Y = [D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0]$ $X = [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$
 Néon à 303°K

FIGURE 4.6

135.

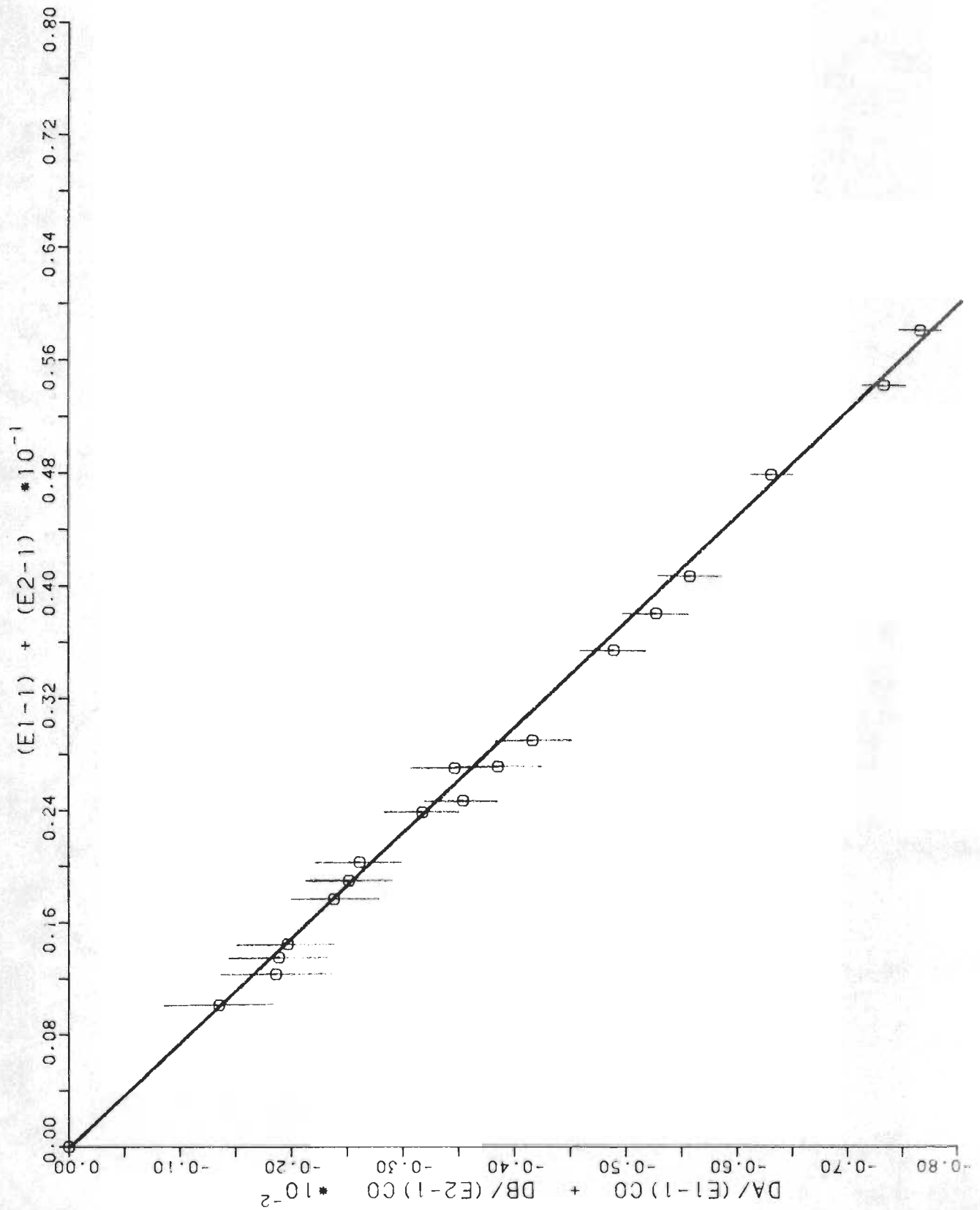
 $D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$ Néon 303^0K 

TABLEAU 4.34

136.

Valeurs de capacité à vide

Néon 303⁰K

PRESSION	CAO	CBO	CO
.1950000E+04	99.0955	99.8818	99.4886
.1750000E+04	99.0956	99.8820	99.4888
.1750000E+04	99.0965	99.8859	99.4912
.1550000E+04	99.0957	99.8824	99.4891
.1400000E+04	99.0969	99.8863	99.4916
.1350000E+04	99.0958	99.8825	99.4891
.1200000E+04	99.0977	99.8863	99.4920
.1100000E+04	99.0954	99.8826	99.4890
.9750000E+03	99.0955	99.8818	99.4886
.8750000E+03	99.0956	99.8820	99.4888
.8750000E+03	99.0965	99.8859	99.4912
.7750000E+03	99.0957	99.8824	99.4891
.6750000E+03	99.0958	99.8825	99.4891
.6000000E+03	99.0977	99.8863	99.4920
.5500000E+03	99.0954	99.8826	99.4890
.4870000E+03	99.0955	99.8818	99.4886
.4370000E+03	99.0956	99.8820	99.4888
.4370000E+03	99.0965	99.8859	99.4912
.3870000E+03	99.0957	99.8824	99.4891
.3500000E+03	99.0969	99.8863	99.4916
.3370000E+03	99.0958	99.8825	99.4891
.2430000E+03	99.0955	99.8818	99.4886

PRESSION	CI	CIP	CII	CIIP
.1950000E+04	205.8436	205.9524	205.9014	205.6511
.1750000E+04	205.2514	205.3564	205.2849	205.0627
.1750000E+04	205.2988	205.4035	205.2786	205.0610
.1550000E+04	204.5479	204.6467	204.6115	204.4183
.1400000E+04	204.0060	204.0980	204.0471	203.8783
.1350000E+04	203.8173	203.9076	203.8587	203.6963
.1200000E+04	203.2789	203.3614	203.3445	203.2036
.1100000E+04	202.9025	202.9808	202.9314	202.8053
.9750000E+03	202.4512	202.5232	202.3266	202.2227
.8750000E+03	202.1544	202.2216	202.0314	201.9382
.8750000E+03	202.1780	202.2454	202.0340	201.9413
.7750000E+03	201.8008	201.8622	201.7084	201.6265
.6750000E+03	201.4332	201.4877	201.3465	201.2767
.6000000E+03	201.1635	201.2129	201.1021	201.0410
.5500000E+03	200.9713	201.0175	200.8987	200.8433
.4870000E+03	200.7427	200.7840	200.6055	200.5596
.4370000E+03	200.5925	200.6306	200.4632	200.4214
.4370000E+03	200.6060	200.6439	200.4674	200.4259
.3870000E+03	200.4137	200.4480	200.3066	200.2695
.3500000E+03	200.2702	200.3011	200.1793	200.1467
.3370000E+03	200.2274	200.2576	200.1314	200.0998
.2430000E+03	199.8771	199.8993	199.7715	199.7500

TABLEAU 4.35
Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion
Néon 77°K

PRESSION(Psi)	(E1-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DA/((E1-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.1950000E+04	.6928973E-01	.1789141E-05	.1578289E-01	.2051910E-04
.1750000E+04	.6331058E-01	.1785507E-05	.1667012E-01	.2245741E-04
.1750000E+04	.6373989E-01	.1785751E-05	.1651014E-01	.2230552E-04
.1550000E+04	.5620627E-01	.1781206E-05	.1766839E-01	.2529655E-04
.1400000E+04	.5068574E-01	.1777856E-05	.1824381E-01	.2805148E-04
.1350000E+04	.4883153E-01	.1776761E-05	.1858710E-01	.2911763E-04
.1200000E+04	.4334006E-01	.1773431E-05	.1913270E-01	.3280659E-04
.1100000E+04	.3960325E-01	.1771236E-05	.1987265E-01	.3590395E-04
.9750000E+03	.3505608E-01	.1768520E-05	.2064408E-01	.4056218E-04
.8750000E+03	.3205793E-01	.1766733E-05	.2106976E-01	.4435618E-04
.8750000E+03	.3224735E-01	.1766830E-05	.2100783E-01	.4409448E-04
.7750000E+03	.2848459E-01	.1764608E-05	.2166622E-01	.4992141E-04
.6750000E+03	.2477300E-01	.1762406E-05	.2211272E-01	.5740158E-04
.6000000E+03	.2199345E-01	.1760728E-05	.2257592E-01	.6465517E-04
.5500000E+03	.2011496E-01	.1759659E-05	.2308595E-01	.7069652E-04
.4870000E+03	.1781514E-01	.1758301E-05	.2330168E-01	.7982384E-04
.4370000E+03	.1629638E-01	.1757404E-05	.2349955E-01	.8726353E-04
.4370000E+03	.1638403E-01	.1757440E-05	.2325058E-01	.8679385E-04
.3870000E+03	.1448701E-01	.1756338E-05	.2379799E-01	.9816321E-04
.3500000E+03	.1298729E-01	.1755435E-05	.2391407E-01	.1094963E-03
.3370000E+03	.1260497E-01	.1755230E-05	.2408182E-01	.1128208E-03
.2430000E+03	.9080130E-02	.1753166E-05	.2457465E-01	.1566206E-03

TABLEAU 4.36

Valeurs de $D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0$ et de $(\epsilon_1 - 1)$ et leurs incertitudes expérimentales

Néon 77°K

PRESSION(PSI)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.1950000E+04	.6932294E-01	.1775076E-05	-.3629195E-01	.2052627E-04
.1750000E+04	.6314751E-01	.1771351E-05	-.3536825E-01	.2253232E-04
.1750000E+04	.6303392E-01	.1771213E-05	-.3469764E-01	.2257156E-04
.1550000E+04	.5640033E-01	.1767293E-05	-.3443105E-01	.2522642E-04
.1400000E+04	.5069664E-01	.1763812E-05	-.3346623E-01	.2806232E-04
.1350000E+04	.4886141E-01	.1762784E-05	-.3340752E-01	.2911493E-04
.1200000E+04	.4365464E-01	.1759617E-05	-.3244087E-01	.3258715E-04
.1100000E+04	.3958047E-01	.1757263E-05	-.3202279E-01	.3594174E-04
.9750000E+03	.3353264E-01	.1753698E-05	-.3114399E-01	.4242229E-04
.8750000E+03	.3057408E-01	.1751948E-05	-.3063997E-01	.4652613E-04
.8750000E+03	.3055086E-01	.1751866E-05	-.3049802E-01	.4656005E-04
.7750000E+03	.2733515E-01	.1750033E-05	-.3011530E-01	.5203752E-04
.6750000E+03	.2370986E-01	.1747901E-05	-.2959039E-01	.5999259E-04
.6000000E+03	.2120511E-01	.1746365E-05	-.2896093E-01	.6707506E-04
.5500000E+03	.1922958E-01	.1745273E-05	-.2895776E-01	.7396812E-04
.4870000E+03	.1630127E-01	.1743574E-05	-.2830204E-01	.8725325E-04
.4370000E+03	.1487355E-01	.1742737E-05	-.2824798E-01	.9562830E-04
.4370000E+03	.1486696E-01	.1742665E-05	-.2805700E-01	.9566759E-04
.3870000E+03	.1330064E-01	.1741812E-05	-.2803664E-01	.1069358E-03
.3500000E+03	.1197462E-01	.1740971E-05	-.2736337E-01	.1187711E-03
.3370000E+03	.1154456E-01	.1740787E-05	-.2751274E-01	.1231993E-03
.2430000E+03	.7951399E-02	.1738709E-05	-.2717824E-01	.1788701E-03

TABLEAU 4.37
Valeurs de $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de (ϵ_2-1) et leurs incertitudes expérimentales
Néon 77°K

$(D_A/(E_1-1)+D_B/(E_2-1))/C_0$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS $((E_1-1)+(E_2-1))$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS
-.2050906E-01	.2902346E-04	8	.1386127E+00	.2520302E-05 1
-.1869813E-01	.3181259E-04	7	.1264581E+00	.2515098E-05 1
-.1818750E-01	.3173345E-04	7	.1267738E+00	.2515174E-05 1
-.1676266E-01	.3572517E-04	7	.1126066E+00	.2509187E-05 1
-.1522242E-01	.3967845E-04	6	.1013824E+00	.2504358E-05 1
-.1482042E-01	.4117806E-04	6	.9769295E-01	.2502856E-05 1
-.1330817E-01	.4624062E-04	5	.8699469E-01	.2498261E-05 1
-.1215013E-01	.5080258E-04	5	.7918372E-01	.2495045E-05 1
-.1049991E-01	.5869362E-04	4	.6858872E-01	.2490606E-05 1
-.9570212E-02	.6428181E-04	4	.6263201E-01	.2488106E-05 1
-.9490193E-02	.6412614E-04	4	.6279821E-01	.2488116E-05 1
-.8449080E-02	.7211138E-04	3	.5581973E-01	.2485248E-05 1
-.7477670E-02	.8303043E-04	3	.4848286E-01	.2482183E-05 1
-.6385009E-02	.9316305E-04	3	.4319856E-01	.2479910E-05 1
-.5871813E-02	.1023195E-03	2	.3934454E-01	.2478382E-05 1
-.5000356E-02	.1182581E-03	2	.3411641E-01	.2476221E-05 1
-.4748433E-02	.1294592E-03	2	.3116994E-01	.2474995E-05 1
-.4806414E-02	.1291722E-03	2	.3125099E-01	.2474970E-05 1
-.4238659E-02	.1451595E-03	2	.2778765E-01	.2473587E-05 1
-.3449297E-02	.1615426E-03	1	.2496190E-01	.2472354E-05 1
-.3430919E-02	.1670527E-03	1	.2414954E-01	.2472078E-05 1
-.2603592E-02	.2377489E-03	1	.1703153E-01	.2469150E-05 1

TABLEAU 4.38

Valeurs de $[D_A/C_0(\epsilon_1-1)+D_B/C_0(\epsilon_2-1)]$ et de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$ et leurs incertitudes expérimentales ainsi que la pondération

Néon 77°K

CASE 1 Y=A+BX

1NEON DA 77K SANS POIDS

A= .25837854E-01 DEVA= .56863353E-04
 OB= -.14722202E+00 DEVB= .15024522E-02
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .12863771E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.69289730E-01	.15782890E-01	.14600959E-03	1
.63310580E-01	.16670120E-01	.15297707E-03	1
.63739890E-01	.16510140E-01	.56200954E-04	1
.56206270E-01	.17668390E-01	.10533622E-03	1
.50685740E-01	.18243810E-01	-.13198734E-03	1
.48831530E-01	.18587100E-01	-.61677876E-04	1
.43340060E-01	.19132700E-01	-.32454317E-03	1
.39603250E-01	.19872650E-01	-.13473387E-03	1
.35056080E-01	.20644080E-01	-.32747410E-04	1
.32057930E-01	.21069760E-01	-.48461101E-04	1
.32247350E-01	.21007830E-01	-.82504306E-04	1
.28484590E-01	.21666220E-01	.21924577E-04	1
.24773000E-01	.22112720E-01	-.78003189E-04	1
.21993450E-01	.22575920E-01	-.24014147E-04	1
.20114960E-01	.23085950E-01	.20946077E-03	1
.17815140E-01	.23301680E-01	.86606627E-04	1
.16296380E-01	.23499550E-01	.60881717E-04	1
.16384030E-01	.23250580E-01	-.17518427E-03	1
.14487010E-01	.23797990E-01	.92942616E-04	1
.12987290E-01	.23914070E-01	-.11769188E-04	1
.12604970E-01	.24081820E-01	.99694891E-04	1
.90801300E-02	.24574650E-01	.73590836E-04	1

TABLEAU 4.39

Rapport d'ordinateur pour le calcul de l'intercept où

$$Y = [D_A/C_0(\epsilon_1-1)] , X = (\epsilon_1-1) \text{ et } A = (\delta-\Delta)$$

Néon 77°K

CASE 1 Y=A+BX

1NEON DB 77K SANS POIDS

A= -.25965630E-01 DEVA= .85043303E-04
 OB= -.14822888E+00 DEVB= .22757011E-02
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .19973718E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.69322940E-01	-.36291950E-01	-.50658037E-04	1
.63147510E-01	-.35368250E-01	-.42335118E-04	1
.63033920E-01	-.34697640E-01	.61143756E-03	1
.56400330E-01	-.34431050E-01	-.10526206E-03	1
.50696640E-01	-.33466230E-01	.14106348E-04	1
.48861410E-01	-.33407520E-01	-.19921774E-03	1
.43654640E-01	-.32440870E-01	-.43614349E-05	1
.39580470E-01	-.32022790E-01	-.19019110E-03	1
.33532640E-01	-.31143990E-01	-.20785417E-03	1
.30574080E-01	-.30639970E-01	-.14237821E-03	1
.30550860E-01	-.30498020E-01	-.38700872E-05	1
.27335150E-01	-.30115300E-01	-.97811184E-04	1
.23709860E-01	-.29590390E-01	-.11027387E-03	1
.21205110E-01	-.28960930E-01	.14790984E-03	1
.19229580E-01	-.28957760E-01	-.14175076E-03	1
.16301270E-01	-.28302040E-01	.79909126E-04	1
.14873550E-01	-.28247980E-01	-.77660213E-04	1
.14866960E-01	-.28057000E-01	.11234296E-03	1
.13300640E-01	-.28036640E-01	-.99470903E-04	1
.11974620E-01	-.27363370E-01	.37724464E-03	1
.11544560E-01	-.27512740E-01	.16412732E-03	1
.79513990E-02	-.27178240E-01	-.33982913E-04	1

TABLEAU 4.40

Rapport d'ordinateur pour le calcul de l'intercept

$$n \bar{Y} = D_B / C_0 (\epsilon_2 - 1) \quad X = (\epsilon_2 - 1) \quad \text{et} \quad A = -(\delta - \Delta)$$

Néon 77°K

CASE 1 Y=A+BX

1NEON (DA+DB) 77K SANS POIDS

A= -.12702596E-03 DEVA= .10460690E-03
 OB= -.14773069E+00 DEVB= .13908340E-02
 O STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .24113617E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.13861270E+00	-.20509060E-01	.95316183E-04	1
.12645810E+00	-.18698130E-01	.11063870E-03	1
.12677380E+00	-.18187500E-01	.66790728E-03	1
.11260660E+00	-.16762660E-01	-.18299050E-06	1
.10138240E+00	-.15222420E-01	-.11810183E-03	1
.97692950E-01	-.14820420E-01	-.26114684E-03	1
.86994690E-01	-.13308170E-01	-.32935820E-03	1
.79183720E-01	-.12150130E-01	-.32523821E-03	1
.68588720E-01	-.10499910E-01	-.24022490E-03	1
.62632010E-01	-.95702120E-02	-.19051580E-03	1
.62798210E-01	-.94901930E-02	-.85943958E-04	1
.55819730E-01	-.84490800E-02	-.75766644E-04	1
.48482860E-01	-.74776700E-02	-.18823753E-03	1
.43198560E-01	-.63850090E-02	.12377017E-03	1
.39344540E-01	-.58718130E-02	.67609121E-04	1
.34116410E-01	-.50003560E-02	.16671085E-03	1
.31169940E-01	-.47484330E-02	-.16650201E-04	1
.31250990E-01	-.48064140E-02	-.62657628E-04	1
.27787650E-01	-.42386590E-02	-.65442464E-05	1
.24961900E-01	-.34492970E-02	.36536775E-03	1
.24149540E-01	-.34309190E-02	.26373524E-03	1
.17031530E-01	-.26035920E-02	.39513693E-04	1

TABEAU 4.41

Rapport de l'ordinateur pour vérifier que l'intercept est nul

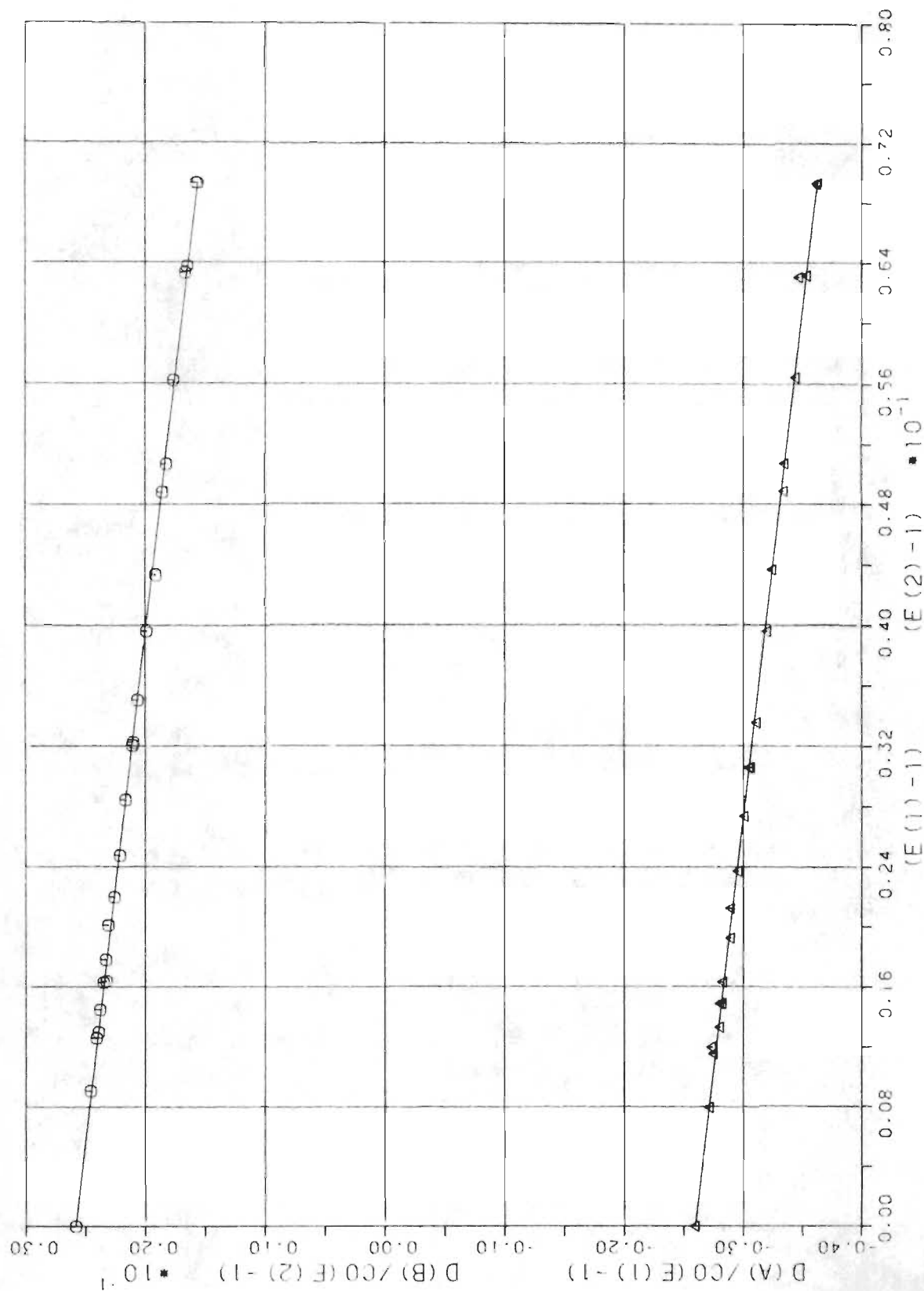
$$Y = \left[\frac{D_A}{C_0} (e_1 - 1) + \frac{D_B}{C_0} (e_2 - 1) \right], \quad X = [(e_1 - 1) + (e_2 - 1)] \quad \text{et} \quad A = (\delta - \Delta) - (\delta - \Delta)$$

Néon 77⁰K

FIGURE 4.7

$D_A/(\epsilon_1-1)C_0$ en fonction de (ϵ_1-1) et $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de (ϵ_2-1)

$\bigcirc D(A)/C_0(E(1)-1)$ Néon 77^0K $\triangle D(B)/C_0(E(2)-1)$



CASE 10 Y=AX

1NEON (DA+DB) 77K SANS POIDS

A= -.14920157E+00 DEVA= .69122355E-03
 O STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .24384560E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.13861270E+00	-.20509060E-01	.17217182E-03	1
.12645810E+00	-.18698130E-01	.16961648E-03	1
.12677380E+00	-.18187500E-01	.72734941E-03	1
.11260660E+00	-.16762660E-01	.38420992E-04	1
.10138240E+00	-.15222420E-01	-.96007218E-04	1
.97692950E-01	-.14820420E-01	-.24447893E-03	1
.86994690E-01	-.13308170E-01	-.32842607E-03	1
.79183720E-01	-.12150130E-01	-.33579502E-03	1
.68588720E-01	-.10499910E-01	-.26636561E-03	1
.62632010E-01	-.95702120E-02	-.22541806E-03	1
.62798210E-01	-.94901930E-02	-.12060176E-03	1
.55819730E-01	-.84490800E-02	-.12068890E-03	1
.48482860E-01	-.74776700E-02	-.24395139E-03	1
.43198560E-01	-.63850090E-02	.60283774E-04	1
.39344540E-01	-.58718130E-02	-.15460428E-05	1
.34116410E-01	-.50003560E-02	.89865777E-04	1
.31169940E-01	-.47484330E-02	-.97829159E-04	1
.31250990E-01	-.48064140E-02	-.14371737E-03	1
.27787650E-01	-.42386590E-02	-.92698122E-04	1
.24961900E-01	-.34492970E-02	.27505755E-03	1
.24149540E-01	-.34309190E-02	.17223017E-03	1
.17031530E-01	-.26035920E-02	-.62461063E-04	1

TABLEAU 4.42

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e sans pondération

$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0]$$

$$X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

Néon 77°K

CASE 10 Y=AX

1NEON DA+DB 77K POIDS

A= -.14875905E+00 DEVA= .32358321E-03
 O STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .27829634E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.13861270E+00	-.20509060E-01	.11083376E-03	8
.12645810E+00	-.18698130E-01	.11365700E-03	7
.12677380E+00	-.18187500E-01	.67125023E-03	7
.11260660E+00	-.16762660E-01	-.11409003E-04	7
.10138240E+00	-.15222420E-01	-.14087035E-03	6
.97692950E-01	-.14820420E-01	-.28770943E-03	6
.86994690E-01	-.13308170E-01	-.36692244E-03	5
.79183720E-01	-.12150130E-01	-.37083493E-03	5
.68588720E-01	-.10499910E-01	-.29671708E-03	4
.62632010E-01	-.95702120E-02	-.25313361E-03	4
.62798210E-01	-.94901930E-02	-.14839085E-03	4
.55819730E-01	-.84490800E-02	-.14538992E-03	3
.48482860E-01	-.74776700E-02	-.26540574E-03	3
.43198560E-01	-.63850090E-02	.41167807E-04	3
.39344540E-01	-.58718130E-02	-.18956552E-04	2
.34116410E-01	-.50003560E-02	.74768789E-04	2
.31169940E-01	-.47484330E-02	-.11162229E-03	2
.31250990E-01	-.48064140E-02	-.15754637E-03	2
.27787650E-01	-.42386590E-02	-.10499455E-03	2
.24961900E-01	-.34492970E-02	.26401157E-03	1
.24149540E-01	-.34309190E-02	.16154366E-03	1
.17031530E-01	-.26035920E-02	-.69997753E-04	1

TABLEAU 4.43

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e avec pondération

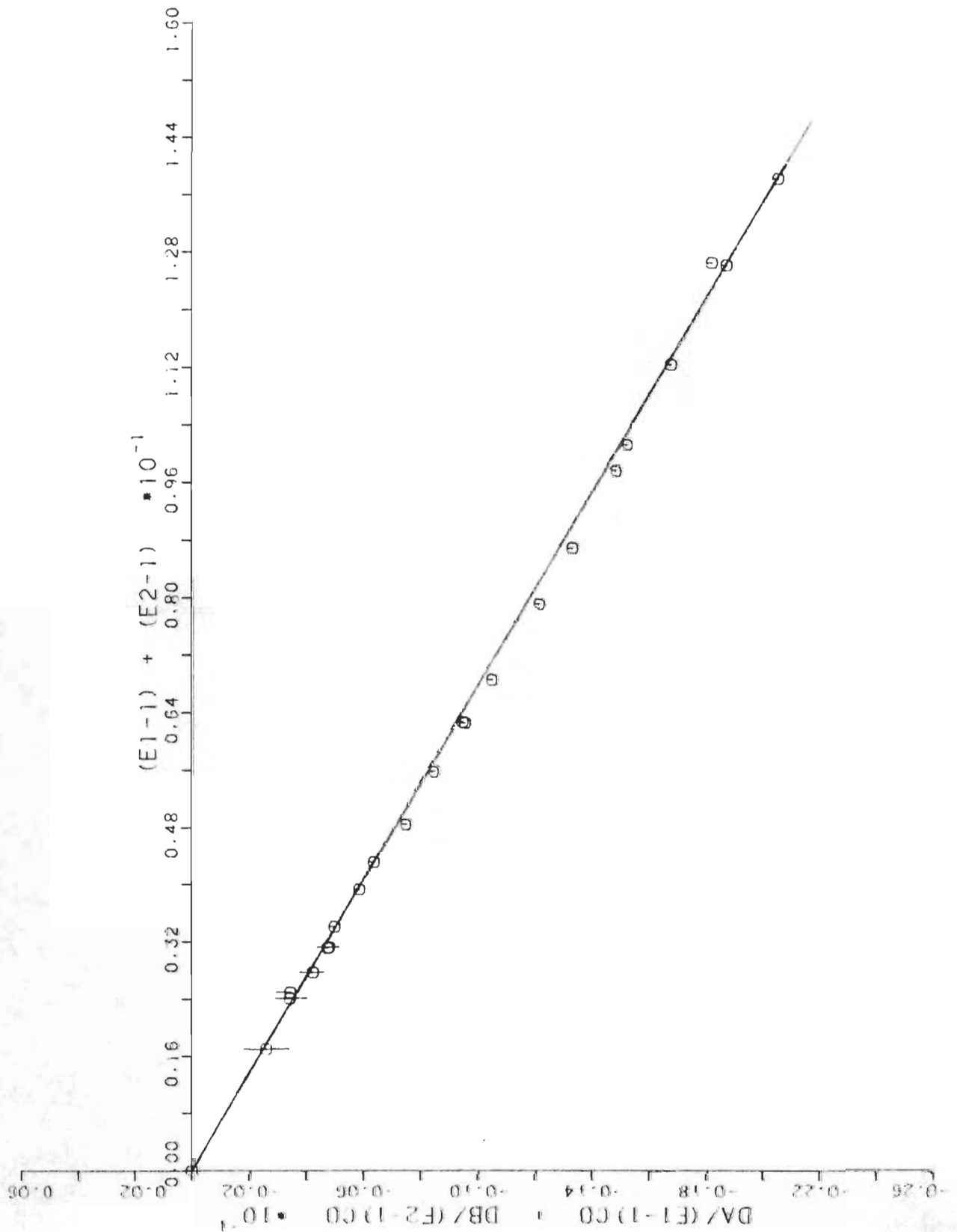
$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0] \quad \text{Neon } 77^\circ K \quad X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

FIGURE 4.8

$D_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$

Néon 77°K

NEON 77K



Valeurs de capacité à vide

Argon 303⁰K

PRESSION	CAO	CBO	CO
.7200000E+04	100.1798	100.4279	100.3039
.6600000E+04	100.1787	100.4271	100.3029
.6000000E+04	100.1615	100.4152	100.2884
.5800000E+04	100.1719	100.4231	100.2975
.5400000E+04	100.1783	100.4258	100.3021
.4600000E+04	100.1776	100.4255	100.3016
.4200000E+04	100.1776	100.4254	100.3015
.3800000E+04	100.1776	100.4254	100.3015
.3900000E+04	100.1816	100.4290	100.3053
.3600000E+04	100.1798	100.4279	100.3039
.3300000E+04	100.1787	100.4271	100.3029
.3000000E+04	100.1618	100.4152	100.2885
.2900000E+04	100.1719	100.4232	100.2976
.2700000E+04	100.1783	100.4258	100.3021
.2500000E+04	100.1776	100.4255	100.3016
.2300000E+04	100.1776	100.4255	100.3016
.2100000E+04	100.1776	100.4254	100.3015
.1900000E+04	100.1776	100.4254	100.3015
.1950000E+04	100.1816	100.4290	100.3053
.1800000E+04	100.1798	100.4279	100.3039
.1650000E+04	100.1787	100.4271	100.3029
.1500000E+04	100.1612	100.4152	100.2882
.1450000E+04	100.1719	100.4232	100.2976
.1350000E+04	100.1783	100.4258	100.3021
.1250000E+04	100.1776	100.4255	100.3016
.1150000E+04	100.1776	100.4255	100.3016
.1050000E+04	100.1776	100.4254	100.3015
.9500000E+03	100.1776	100.4254	100.3015
.9750000E+03	100.1816	100.4290	100.3053
.9000000E+03	100.1798	100.4279	100.3039
.8250000E+03	100.1787	100.4271	100.3029
.6750000E+03	100.1783	100.4258	100.3021
.5250000E+03	100.1776	100.4254	100.3015

TABLEAU 4.45
Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion
Argon 303°K

PRESSION	CI	CIP	CII	CIII
.7200000E+04	222.8269	222.1492	222.7184	221.8957
.6600000E+04	221.1777	220.5937	221.1020	220.3798
.6000000E+04	219.6450	219.1330	219.7428	219.1055
.5800000E+04	219.3946	218.9074	219.2402	218.6319
.5400000E+04	217.6996	217.2958	217.9310	217.3949
.4600000E+04	215.7035	215.3897	215.6812	215.2613
.4200000E+04	214.3361	214.0782	214.4747	214.1117
.3800000E+04	212.9369	212.7315	212.9838	212.6873
.3900000E+04	211.9272	211.7571	211.8761	211.6250
.3600000E+04	211.3655	211.2133	211.2662	211.0387
.3300000E+04	210.5876	210.4582	210.5057	210.3062
.3000000E+04	209.8436	209.7283	209.8523	209.6781
.2900000E+04	209.7361	209.6292	209.6242	209.4546
.2700000E+04	208.9400	208.8535	209.0099	208.8600
.2500000E+04	208.6302	208.5509	208.5125	208.3777
.2300000E+04	207.9869	207.9213	207.9411	207.8226
.2100000E+04	207.3323	207.2798	207.3663	207.2633
.1900000E+04	206.6595	206.6188	206.6529	206.5686
.1950000E+04	206.1714	206.1389	206.1251	206.0524
.1800000E+04	205.9032	205.8746	205.8304	205.7640
.1650000E+04	205.5261	205.5026	205.4622	205.4036
.1500000E+04	205.1472	205.1253	205.1326	205.0820
.1450000E+04	205.1036	205.0849	205.0307	204.9807
.1350000E+04	204.7243	204.7105	204.7382	204.6931
.1250000E+04	204.5723	204.5604	204.4959	204.4552
.1150000E+04	204.2584	204.2487	204.2174	204.1817
.1050000E+04	203.9377	203.9307	203.9378	203.9065
.9500000E+03	203.6086	203.6037	203.5902	203.5637
.9750000E+03	203.3669	203.3637	203.3352	203.3126
.9000000E+03	203.2385	203.2363	203.1896	203.1685
.8250000E+03	203.0520	203.0510	203.0084	202.9894
.6750000E+03	202.6556	202.6559	202.6521	202.6374
.5250000E+03	202.2651	202.2665	202.2578	202.2469

PRESSION(PSI)	(E1-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DA/((E1-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.7200000E+04	.2217932E+00	.1865543E-05	-.3046293E-01	.6362117E-05
.6600000E+04	.2053520E+00	.1854876E-05	-.2835309E-01	.6870754E-05
.6000000E+04	.1903755E+00	.1845531E-05	-.2681688E-01	.7411748E-05
.5800000E+04	.1876734E+00	.1843603E-05	-.2588299E-01	.7517453E-05
.5400000E+04	.1706507E+00	.1832604E-05	-.2359111E-01	.8266109E-05
.4600000E+04	.1507363E+00	.1820005E-05	-.2075523E-01	.9357187E-05
.4200000E+04	.1370875E+00	.1811437E-05	-.1875625E-01	.1028811E-04
.3800000E+04	.1231203E+00	.1802733E-05	-.1663272E-01	.1145450E-04
.3900000E+04	.1129609E+00	.1796372E-05	-.1501248E-01	.1248368E-04
.3600000E+04	.1073849E+00	.1792967E-05	-.1413038E-01	.1313180E-04
.3300000E+04	.9963994E-01	.1788231E-05	-.1294754E-01	.1415229E-04
.3000000E+04	.9251631E-01	.1784176E-05	-.1242682E-01	.1524401E-04
.2900000E+04	.9125314E-01	.1783225E-05	-.1167991E-01	.1545341E-04
.2700000E+04	.8321064E-01	.1778218E-05	-.1036400E-01	.1694585E-04
.2500000E+04	.8012869E-01	.1776361E-05	-.9866827E-02	.1759758E-04
.2300000E+04	.7370710E-01	.1772478E-05	-.8873335E-02	.1913044E-04
.2100000E+04	.6717370E-01	.1768542E-05	-.7792066E-02	.2099080E-04
.1900000E+04	.6045763E-01	.1764512E-05	-.6711752E-02	.2332232E-04
.1950000E+04	.5550720E-01	.1761481E-05	-.5837275E-02	.2540115E-04
.1800000E+04	.5285996E-01	.1759934E-05	-.5394133E-02	.2667353E-04
.1650000E+04	.4911523E-01	.1757723E-05	-.4770217E-02	.2870734E-04
.1500000E+04	.4563444E-01	.1755962E-05	-.4785216E-02	.3090154E-04
.1450000E+04	.4500763E-01	.1755402E-05	-.4142525E-02	.3132884E-04
.1350000E+04	.4112867E-01	.1752992E-05	-.3345220E-02	.3428185E-04
.1250000E+04	.3962163E-01	.1752113E-05	-.2994380E-02	.3558590E-04
.1150000E+04	.3648820E-01	.1750262E-05	-.2650402E-02	.3864180E-04
.1050000E+04	.3328788E-01	.1748375E-05	-.2096546E-02	.4235678E-04
.9500000E+03	.3000272E-01	.1746443E-05	-.1628276E-02	.4699459E-04
.9750000E+03	.2751304E-01	.1744911E-05	-.1159545E-02	.5124518E-04
.9000000E+03	.2626078E-01	.1744208E-05	-.8352133E-03	.5368957E-04
.8250000E+03	.2441836E-01	.1743148E-05	-.4082911E-03	.5774109E-04
.6750000E+03	.2047849E-01	.1740850E-05	.1460540E-03	.6885054E-04
.5250000E+03	.1659153E-01	.1738595E-05	.8412674E-03	.8498089E-04

TABLEAU 4.46
Valeurs de $D_A / ((\epsilon_1 - 1) C_0)$ et de $(\epsilon_1 - 1)$ et leurs incertitudes expérimentales
Néon 303°K

PRESSION(PSI)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.7200000E+04	.2201649E+00	.1859875E-05	-.3725425E-01	.6411698E-05
.6600000E+04	.2040903E+00	.1849474E-05	-.3527943E-01	.6915819E-05
.6000000E+04	.1908685E+00	.1841184E-05	-.3329348E-01	.7395034E-05
.5800000E+04	.1856664E+00	.1837707E-05	-.3266587E-01	.7601245E-05
.5400000E+04	.1725343E+00	.1829284E-05	-.3097850E-01	.8178622E-05
.4600000E+04	.1501421E+00	.1815139E-05	-.2788275E-01	.9396894E-05
.4200000E+04	.1381294E+00	.1807617E-05	-.2620071E-01	.1021331E-04
.3800000E+04	.1232836E+00	.1798386E-05	-.2397795E-01	.1144209E-04
.3900000E+04	.1121738E+00	.1791462E-05	-.2231678E-01	.1257402E-04
.3600000E+04	.1061309E+00	.1787768E-05	-.2137086E-01	.1328970E-04
.3300000E+04	.9857797E-01	.1783159E-05	-.2017667E-01	.1430747E-04
.3000000E+04	.9236948E-01	.1779584E-05	-.1880479E-01	.1527065E-04
.2900000E+04	.8991050E-01	.1777946E-05	-.1880724E-01	.1568687E-04
.2700000E+04	.8370160E-01	.1774133E-05	-.1785493E-01	.1684927E-04
.2500000E+04	.7875888E-01	.1771149E-05	-.1706407E-01	.1790637E-04
.2300000E+04	.7306909E-01	.1767718E-05	-.1616877E-01	.1930025E-04
.2100000E+04	.6734651E-01	.1764282E-05	-.1524806E-01	.2093975E-04
.1900000E+04	.6024273E-01	.1760029E-05	-.1395133E-01	.2340824E-04
.1950000E+04	.5490944E-01	.1756786E-05	-.1319968E-01	.2568046E-04
.1800000E+04	.5200447E-01	.1755077E-05	-.1272945E-01	.2711510E-04
.1650000E+04	.4835747E-01	.1752926E-05	-.1208149E-01	.2915996E-04
.1500000E+04	.4537361E-01	.1751366E-05	-.1111198E-01	.3108159E-04
.1450000E+04	.4416908E-01	.1750514E-05	-.1128655E-01	.3192633E-04
.1350000E+04	.4116572E-01	.1748694E-05	-.1092273E-01	.3425385E-04
.1250000E+04	.3876306E-01	.1747281E-05	-.1046812E-01	.3637691E-04
.1150000E+04	.3598986E-01	.1745648E-05	-.9889638E-02	.3917957E-04
.1050000E+04	.3320674E-01	.1744014E-05	-.9397464E-02	.4246300E-04
.9500000E+03	.2974546E-01	.1741983E-05	-.8882142E-02	.4740378E-04
.9750000E+03	.2712961E-01	.1740388E-05	-.8305025E-02	.5197211E-04
.9000000E+03	.2570899E-01	.1739576E-05	-.8182383E-02	.5484468E-04
.8250000E+03	.2392382E-01	.1738547E-05	-.7917892E-02	.5893749E-04
.6750000E+03	.2039317E-01	.1736510E-05	-.7186590E-02	.6914130E-04
.5250000E+03	.1647790E-01	.1734239E-05	-.6595035E-02	.8556968E-04

TABEAU 4.47

Valeurs de $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de (ϵ_2-1) et leurs incertitudes expérimentales

Argon 303°K

TABLEAU 4.48
Valeurs de $[D_A/C_0(e_1-1) + D_B/C_0(e_2-1)]$ et de $[(e_1-1)+(e_2-1)]$
et leurs incertitudes expérimentales ainsi que la
pondération

$(D_A/(E_1-1)+D_B/(E_2-1))/C_0$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS	$((E_1-1)+(E_2-1))$	INCERTITUDE ABSOLUE	POIDS
-.6771717E-01	.9032519E-05	13	.4419581E+00	.2634272E-05	1
-.6363252E-01	.9748631E-05	12	.4094424E+00	.2619374E-05	1
-.6011036E-01	.1046998E-04	12	.3812441E+00	.2606903E-05	1
-.5854887E-01	.1069070E-04	11	.3733398E+00	.2603083E-05	1
-.5456961E-01	.1162834E-04	10	.3431851E+00	.2589347E-05	1
-.4863798E-01	.1326117E-04	9	.3008784E+00	.2570437E-05	1
-.4495696E-01	.1449679E-04	8	.2752169E+00	.2559059E-05	1
-.4061067E-01	.1619033E-04	7	.2464039E+00	.2546377E-05	1
-.3732926E-01	.1771859E-04	7	.2251346E+00	.2536984E-05	1
-.3550124E-01	.1868315E-04	6	.2135158E+00	.2531965E-05	1
-.3312421E-01	.2012439E-04	6	.1982179E+00	.2525356E-05	1
-.3123161E-01	.2157713E-04	6	.1848858E+00	.2519960E-05	1
-.3048715E-01	.2202012E-04	5	.1811636E+00	.2518131E-05	1
-.2821893E-01	.2389686E-04	5	.1669122E+00	.2511893E-05	1
-.2693090E-01	.2510603E-04	5	.1588876E+00	.2508471E-05	1
-.2504211E-01	.2717487E-04	4	.1467762E+00	.2503299E-05	1
-.2304013E-01	.2964940E-04	4	.1345202E+00	.2498085E-05	1
-.2066308E-01	.3304355E-04	4	.1207004E+00	.2492229E-05	1
-.1903696E-01	.3612069E-04	3	.1104166E+00	.2487793E-05	1
-.1812359E-01	.3803558E-04	3	.1048644E+00	.2485490E-05	1
-.1685171E-01	.4091962E-04	3	.9747270E-01	.2482406E-05	1
-.1590503E-01	.4382888E-04	3	.9100805E-01	.2480057E-05	1
-.1542908E-01	.4473015E-04	3	.8917671E-01	.2479059E-05	1
-.1426795E-01	.4846206E-04	2	.8229438E-01	.2476067E-05	1
-.1346250E-01	.5088847E-04	2	.7838470E-01	.2474448E-05	1
-.1254004E-01	.5502933E-04	2	.7247806E-01	.2471984E-05	1
-.1149401E-01	.5997669E-04	2	.6649462E-01	.2469494E-05	1
-.1051042E-01	.6675036E-04	2	.5974818E-01	.2466691E-05	1
-.9464570E-02	.7298746E-04	2	.5464265E-01	.2464481E-05	1
-.9017597E-02	.7674965E-04	2	.5196977E-01	.2463410E-05	1
-.8326183E-02	.8250856E-04	1	.4834219E-01	.2461932E-05	1
-.7040536E-02	.9757518E-04	1	.4087165E-01	.2458867E-05	1
-.5753768E-02	.1205982E-03	1	.3306944E-01	.2455666E-05	1

Argon 303°K

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_E et C_E

$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0] \quad X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

Argon 303°K

CASE 11 Y=AX+BX**2

1ARGON SERIE 1 DA + DB 303K

POIDS

A= -.17880091E+00 DEVA= .13154378E-03
 OB= .57349504E-01 DEVB= .36618062E-03
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .11654744E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.44195810E+00	-.67717170E-01	.10343759E-03	13
.40944240E+00	-.63632520E-01	-.38092301E-04	12
.38124410E+00	-.60110360E-01	-.27914869E-03	12
.37333980E+00	-.58548870E-01	.21110393E-03	11
.34318510E+00	-.54569610E-01	.37803444E-04	10
.30087840E+00	-.48637980E-01	-.32372331E-04	9
.27521690E+00	-.44956960E-01	-.91827325E-04	8
.24640390E+00	-.40610670E-01	-.35395961E-04	7
.22513460E+00	-.37329260E-01	.18218797E-04	7
.21351580E+00	-.35501240E-01	.61073725E-04	6
.19821790E+00	-.33124210E-01	.64050313E-04	6
.18488580E+00	-.31231610E-01	-.13422435E-03	6
.18116360E+00	-.30487150E-01	.22842113E-04	5
.16691220E+00	-.28218930E-01	.27384858E-04	5
.15888760E+00	-.26930900E-01	.30544341E-04	5
.14677620E+00	-.25042110E-01	-.33886229E-04	4
.13452020E+00	-.23040130E-01	-.25573871E-04	4
.12070040E+00	-.20663080E-01	.82760566E-04	4
.11041660E+00	-.19036960E-01	.64337965E-05	3
.10486440E+00	-.18123590E-01	-.43857385E-05	3
.97472700E-01	-.16851710E-01	.31624336E-04	3
.91008050E-01	-.15905030E-01	-.10770279E-03	3
.89176710E-01	-.15429080E-01	.59726106E-04	3
.82294380E-01	-.14267950E-01	.57968547E-04	2
.78384700E-01	-.13462500E-01	.20039137E-03	2
.72478060E-01	-.12540040E-01	.11784242E-03	2
.66494620E-01	-.11494010E-01	.14171599E-03	2
.59748180E-01	-.10510420E-01	-.32119677E-04	2
.54642650E-01	-.94645700E-02	.13435049E-03	2
.51969770E-01	-.90175970E-02	.11975254E-03	2
.48342190E-01	-.83261830E-02	.18342082E-03	1
.40871650E-01	-.70405360E-02	.17155048E-03	1
.33069440E-01	-.57537680E-02	.96361360E-04	1

CASE 10 Y=AX

1 ARGON BASSES PRESSIONS DA + DB 303K POIDS

A= +.17311758E+00 DEVA= .16202403E-03
 STANDARD DEV OF THE POLYNOMIAL = .75226816E-04

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.11041660E+00	-.19036960E-01	.78094874E-04	3
.10486440E+00	-.18123590E-01	.30281432E-04	3
.97472700E-01	-.16851710E-01	.22528196E-04	3
.91008050E-01	-.15905030E-01	-.14993638E-03	3
.89176710E-01	-.15429080E-01	.89764618E-05	3
.82294380E-01	-.14267950E-01	-.21345871E-04	2
.78384700E-01	-.13462500E-01	.10726978E-03	2
.72478060E-01	-.12540040E-01	.71865406E-05	2
.66494620E-01	-.11494010E-01	.17377872E-04	2
.59748180E-01	-.10510420E-01	-.16695951E-03	2
.54642650E-01	-.94645700E-02	-.49665237E-05	2
.51969770E-01	-.90175970E-02	-.20716048E-04	2
.48342190E-01	-.83261830E-02	.42700072E-04	1
.40871650E-01	-.70405360E-02	.35065246E-04	1
.33069440E-01	-.57537680E-02	-.28866488E-04	1

TABLEAU 4.50

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_c à partir de
 mesures à basse pression seulement

$$Y = [D_A / (\epsilon_1 - 1) C_0 + D_B / (\epsilon_2 - 1) C_0]$$

$$X = [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$$

Argon 303⁰K

$n_A/(\epsilon_1-1)C_0 + D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$

Argon 303°K

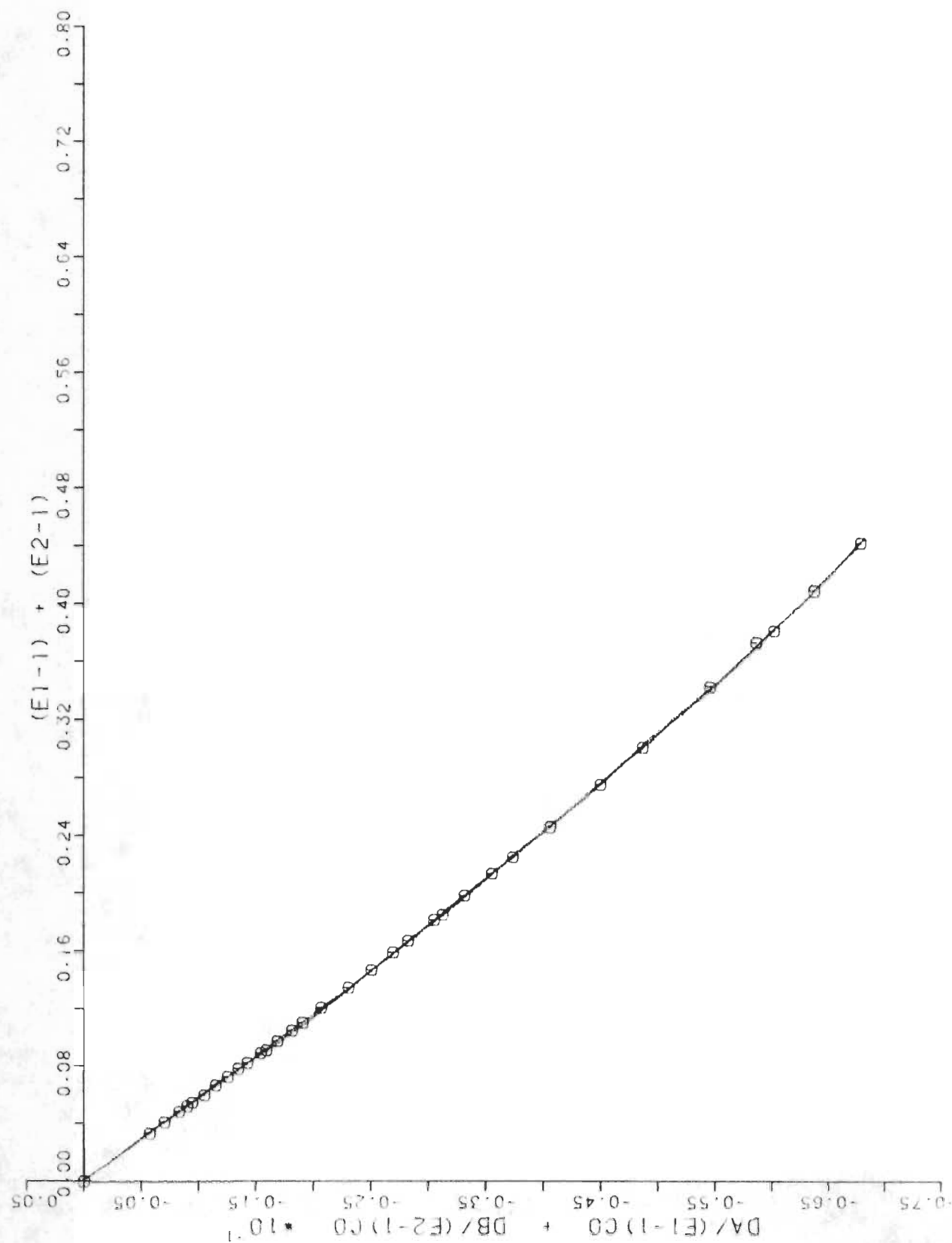


TABLEAU 4.51

Valeurs de capacité à vide

Argon 192°K

PRESSION	CAO	CBO	CO
.2800000E+04	99.1640	100.0130	99.5885
.2600000E+04	99.1640	100.0130	99.5885
.2400000E+04	99.1675	100.0167	99.5921
.2200000E+04	99.1682	100.0167	99.5925
.2100000E+04	99.1682	100.0167	99.5925
.1950000E+04	99.1663	100.0095	99.5879
.1900000E+04	99.1676	100.0133	99.5905
.1800000E+04	99.1658	100.0096	99.5877
.1700000E+04	99.1663	100.0104	99.5884
.1600000E+04	99.1649	100.0100	99.5875
.1500000E+04	99.1663	100.0104	99.5884
.1400000E+04	99.1657	100.0085	99.5871
.1200000E+04	99.1676	100.0133	99.5905
.9750000E+03	99.1663	100.0095	99.5879
.9000000E+03	99.1658	100.0096	99.5877
.8500000E+03	99.1663	100.0104	99.5884
.8000000E+03	99.1649	100.0100	99.5875
.7500000E+03	99.1663	100.0104	99.5884
.7000000E+03	99.1657	100.0085	99.5871
.6000000E+03	99.1676	100.0133	99.5905
.4870000E+03	99.1663	100.0095	99.5879
.4500000E+03	99.1658	100.0096	99.5877
.4250000E+03	99.1663	100.0104	99.5884
.4000000E+03	99.1649	100.0100	99.5875
.3500000E+03	99.1657	100.0085	99.5871
.2440000E+03	99.1663	100.0095	99.5879
.2250000E+03	99.1658	100.0096	99.5877

PRESSION	CI	CIP	CII	CIIF
.2800000E+04	223.3420	223.0880	223.6780	222.1060
.2600000E+04	222.2430	222.0350	222.4170	220.9330
.2400000E+04	220.9200	220.7610	220.8870	219.5570
.2200000E+04	219.2530	219.1570	219.2920	218.1140
.2100000E+04	218.3750	218.3030	218.5850	217.4690
.1950000E+04	216.8737	216.8433	216.8996	215.9253
.1900000E+04	216.5110	216.4940	216.8000	215.8300
.1800000E+04	215.1619	215.1763	215.2935	214.4385
.1700000E+04	214.2970	214.3250	214.5640	213.7700
.1600000E+04	212.7600	212.8233	213.0967	212.4053
.1500000E+04	212.8881	212.9473	212.0523	211.4283
.1400000E+04	210.3895	210.4903	210.6469	210.1195
.1200000E+04	208.5210	208.6220	208.4470	208.0560
.9750000E+03	207.5105	207.6153	208.0466	207.6723
.9000000E+03	207.1373	207.2416	206.8394	206.5335
.8500000E+03	206.7190	206.8240	206.5040	206.2160
.8000000E+03	205.9683	206.0733	205.8224	205.5653
.7500000E+03	206.0323	206.1345	205.3324	205.1024
.7000000E+03	204.8073	204.9020	204.6715	204.4697
.6000000E+03	203.8850	203.9690	203.6370	203.4820
.4870000E+03	203.3793	203.4623	203.4440	203.2986
.4500000E+03	203.1962	203.2753	202.8705	202.7485
.4250000E+03	202.9860	203.0620	202.7090	202.5950
.4000000E+03	202.6095	202.6812	202.3831	202.2807
.3500000E+03	202.0287	202.0903	201.8345	201.7505
.2440000E+03	201.3114	201.3609	201.2471	201.1838
.2250000E+03	201.2177	201.2656	200.9714	200.9187

TABLEAU 4.52

Valeurs de capacité lors des différentes étapes de l'expansion
Argon 192°K

PRESSION(PSI)	(E1-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DA/((E1-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.2800000E+04	.2436872E+00	.1899161E-05	-.1046627E-01	.5827947E-05
.2600000E+04	.2326046E+00	.1891799E-05	-.8979164E-02	.6105463E-05
.2400000E+04	.2191827E+00	.1882867E-05	-.7283933E-02	.6478942E-05
.2200000E+04	.2023643E+00	.1871824E-05	-.4763334E-02	.7017191E-05
.2100000E+04	.1935106E+00	.1866054E-05	-.3735952E-02	.7338191E-05
.1950000E+04	.1784669E+00	.1856341E-05	-.1710446E-02	.7957046E-05
.1900000E+04	.1747557E+00	.1853924E-05	-.9767872E-03	.8125803E-05
.1800000E+04	.1612098E+00	.1845259E-05	.8969440E-03	.8808828E-05
.1700000E+04	.1524742E+00	.1839672E-05	.1843967E-02	.9313467E-05
.1600000E+04	.1369950E+00	.1829877E-05	.4639746E-02	.1036605E-04
.1500000E+04	.1382667E+00	.1830655E-05	.4299278E-02	.1027059E-04
.1400000E+04	.1130966E+00	.1814859E-05	.8949691E-02	.1255714E-04
.1200000E+04	.9418500E-01	.1803092E-05	.1076768E-01	.1507843E-04
.9750000E+03	.8404771E-01	.1796878E-05	.1252071E-01	.1689807E-04
.9000000E+03	.8028877E-01	.1794584E-05	.1304439E-01	.1768942E-04
.8500000E+03	.7605709E-01	.1791988E-05	.1386248E-01	.1867382E-04
.8000000E+03	.6850409E-01	.1787412E-05	.1539060E-01	.2073302E-04
.7500000E+03	.6913236E-01	.1787768E-05	.1484434E-01	.2054475E-04
.7000000E+03	.5680492E-01	.1780310E-05	.1674021E-01	.2500469E-04
.6000000E+03	.4743586E-01	.1774636E-05	.1778095E-01	.2994317E-04
.4870000E+03	.4238839E-01	.1771635E-05	.1966186E-01	.3351136E-04
.4500000E+03	.4054624E-01	.1770542E-05	.1958936E-01	.3503388E-04
.4250000E+03	.3841325E-01	.1769259E-05	.1986662E-01	.3697927E-04
.4000000E+03	.3463524E-01	.1767032E-05	.2078722E-01	.4101450E-04
.3500000E+03	.2878515E-01	.1763541E-05	.2148845E-01	.4925122E-04
.2440000E+03	.2153554E-01	.1759240E-05	.2308037E-01	.6596751E-04
.2250000E+03	.2059480E-01	.1758693E-05	.2335459E-01	.6898160E-04

TABLEAU 4.53

Valeurs de $D_A/(\epsilon_1-1)C_0$ et de (ϵ_1-1) et leurs incertitudes expérimentales
Argon 192°K

PRESSION (PSI)	(E2-1)	INCERTITUDE ABSOLUE	DB/((E2-1)C0)	INCERTITUDE ABSOLUE
.2800000E+04	.2449782E+00	.1883892E-05	-.6443413E-01	.5817808E-05
.2600000E+04	.2323698E+00	.1875585E-05	-.6412761E-01	.6133076E-05
.2400000E+04	.2169918E+00	.1865451E-05	-.6154369E-01	.6565407E-05
.2200000E+04	.2010374E+00	.1855085E-05	-.5883584E-01	.7084199E-05
.2100000E+04	.1939686E+00	.1850518E-05	-.5777053E-01	.7341494E-05
.1950000E+04	.1772212E+00	.1839893E-05	-.5520400E-01	.8033427E-05
.1900000E+04	.1761676E+00	.1839149E-05	-.5528764E-01	.8081312E-05
.1800000E+04	.1611655E+00	.1829662E-05	-.5327068E-01	.8831972E-05
.1700000E+04	.1538570E+00	.1825019E-05	-.5181968E-01	.9250180E-05
.1600000E+04	.1392041E+00	.1815799E-05	-.4987384E-01	.1022209E-04
.1500000E+04	.1287426E+00	.1809248E-05	-.4866915E-01	.1105140E-04
.1400000E+04	.1147172E+00	.1800568E-05	-.4616452E-01	.1240012E-04
.1200000E+04	.9264868E-01	.1786906E-05	-.4237599E-01	.1534881E-04
.9750000E+03	.8869957E-01	.1784562E-05	-.4237324E-01	.1603252E-04
.9000000E+03	.7663264E-01	.1777226E-05	-.4008298E-01	.1855416E-04
.8500000E+03	.7326538E-01	.1775174E-05	-.3947164E-01	.1940598E-04
.8000000E+03	.6646835E-01	.1771081E-05	-.3884030E-01	.2138969E-04
.7500000E+03	.6155060E-01	.1768117E-05	-.3752209E-01	.2309658E-04
.7000000E+03	.5496833E-01	.1764208E-05	-.3686426E-01	.2586154E-04
.6000000E+03	.4455507E-01	.1757917E-05	-.3493147E-01	.3190111E-04
.4870000E+03	.4267795E-01	.1756870E-05	-.3421010E-01	.3330378E-04
.4500000E+03	.3694745E-01	.1753474E-05	-.3315657E-01	.3846701E-04
.4250000E+03	.3531933E-01	.1752497E-05	-.3241036E-01	.4023844E-04
.4000000E+03	.3207879E-01	.1750592E-05	-.3205364E-01	.4430280E-04
.3500000E+03	.2660074E-01	.1747395E-05	-.3170900E-01	.5342549E-04
.2440000E+03	.2071103E-01	.1743925E-05	-.3068989E-01	.6861434E-04
.2250000E+03	.1795828E-01	.1742313E-05	-.2946729E-01	.7912766E-04

TABLEAU 4.54

Valeurs de $D_B/(\epsilon_2-1)C_0$ et de (ϵ_2-1) et leurs incertitudes expérimentales
Argon 192°K

CASE 11 Y=AX+BX**2

1ARGON DA + DB 192K POIDS

A= -.17808626E+00 DEVA= .50395625E-03
 OB= .48679941E-01 DEVB= .12495591E-02
 OSTDAND DEV OF THE POLYNOMIAL = .44479563E-03

X(I)	Y(I)	Y(I)EXP-Y(I)CALC	POIDS
.48866540E+00	-.74900400E-01	.49972301E-03	13
.46497440E+00	-.73106770E-01	-.82587828E-03	12
.43617450E+00	-.68827620E-01	-.41220440E-03	11
.40340170E+00	-.63599170E-01	.31930152E-03	11
.38747920E+00	-.61506480E-01	.18942982E-03	10
.35568800E+00	-.56914450E-01	.27000475E-03	9
.35092320E+00	-.56264430E-01	.23537792E-03	9
.32237530E+00	-.52373740E-01	-.22231173E-04	8
.30633120E+00	-.49975710E-01	.96010484E-05	8
.27619910E+00	-.45234090E-01	.23958023E-03	7
.26700930E+00	-.44369870E-01	-.28976778E-03	7
.22781380E+00	-.37214830E-01	.82923173E-03	6
.18683370E+00	-.31608310E-01	-.35057146E-04	5
.17274730E+00	-.29852540E-01	-.54130775E-03	5
.15692140E+00	-.27038590E-01	-.29175509E-03	4
.14932250E+00	-.25609150E-01	-.10229088E-03	4
.13497440E+00	-.23449700E-01	-.29946904E-03	4
.13068300E+00	-.22677750E-01	-.23626124E-03	3
.11177330E+00	-.20124050E-01	-.82693242E-03	3
.91990930E-01	-.17150520E-01	-.11801449E-02	2
.85066340E-01	-.14548240E-01	.24864477E-03	2
.77493690E-01	-.13567210E-01	-.58984660E-04	2
.73732580E-01	-.12543740E-01	.32237143E-03	2
.66714030E-01	-.11266420E-01	.39776944E-03	2
.55385890E-01	-.10220350E-01	-.50621428E-03	1
.42246570E-01	-.76095210E-02	-.17286987E-03	1
.38553080E-01	-.61127080E-02	.68071099E-03	1

TABLEAU 4.56

Rapport de l'ordinateur pour le calcul de B_e et C_e

$$Y = [D_A / (e_1 - 1) C_0 + D_B / (e_2 - 1) C_0]$$

$$X = [(e_1 - 1) + (e_2 - 1)]$$

Argon 192°K

FIGURE 4.10

$D_A/(\epsilon-1)C_0 + D_B/(\epsilon-1)C_0$ en fonction de $[(\epsilon-1) + (\epsilon-1)]$

162.

Argon 192⁰K

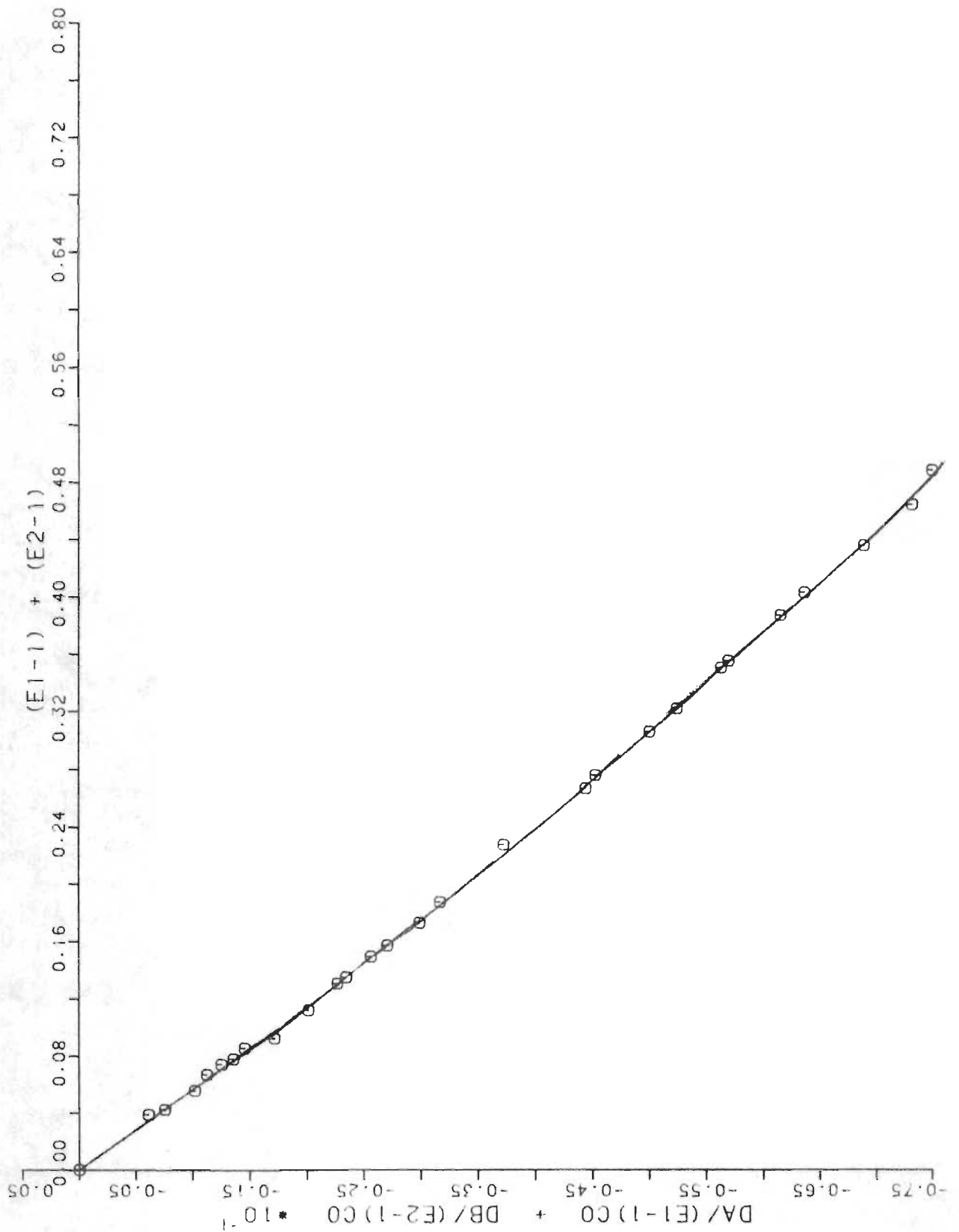


TABLEAU 4.57

DEUXIEME ET TROISIEME COEFFICIENTS DU VIRIEL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

GAZ	T(°K)	B_{ϵ} (CM ⁶ /MOLE ²)		C_{ϵ} (CM ⁹ /MOLE ³)		REFERENCES
		NOUS	AUTRES	NOUS	AUTRES	
He	303	-.086±.005				
	303		-.059±.009		-0.84±1.2	(6)
	322		-.06 ±.04			(5)
	77	-.057±.005				
Ne	303	-.17± .01				
	322		-.3 ±.1			(5)
	77	-.112±.006				
Ar	303	1.23 ±.05		-69±2		
	323		0.72±.12			(24)
	192	1.1±.2		-55±6		

CHAPITRE V

DISCUSSION

Dans ce chapitre nous commencerons par un examen critique des différentes méthodes expérimentales pour déterminer la trace du tenseur de polarisabilité. Nous verrons alors l'importance de la mesure directe de B_{ϵ} à différentes températures. Nous comparerons enfin nos résultats expérimentaux avec ceux d'autres auteurs ainsi qu'avec certains calculs théoriques.

5.1 Méthodes expérimentales pour déterminer la trace

Nous avons vu au chapitre I qu'il est possible de calculer la trace ($\alpha(r)$) du tenseur de polarisabilité du diatome en fonction de la distance intermoléculaire. Ce paramètre $\alpha(r)$ est relié à deux quantités physiquement mesurables: le spectre Raman polarisé produit par les diatomes et le deuxième coefficient viriel diélectrique B_{ϵ} . L'analyse du spectre Raman polarisé donne, en principe, directement l'expression de B_{ϵ} .

Cependant, ces mesures sont très délicates. En effet, le signal mesuré est de l'ordre de grandeur du bruit de fond. L'erreur expérimentale est donc très grande et l'expression de $\alpha(r)$ tiré de ces mesures est incertaine.

Le deuxième coefficient viriel diélectrique B_{ϵ} est relié à $a(r)$ par l'équation:

$$B_{\epsilon}(T) = -\frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^{\infty} a(r) \exp(-U_{12}/KT) r^2 dr \quad (5.1)$$

Nous avons vu au chapitre II qu'il existe deux façons de déterminer B_{ϵ} : la méthode absolue et les méthodes d'expansions (cyclique ou de Buckingham). La méthode absolue, bien qu'étant encore utilisée présente de sérieuses difficultés (voir section 2.2) et nous considérons que cette méthode n'est pas valable pour déterminer B_{ϵ} . Par contre, les méthodes d'expansion déterminent directement la valeur de B_{ϵ} et ce, d'une façon très précise. C'est pourquoi nous avons adopté la méthode d'expansion de Buckingham pour mesurer $B_{\epsilon}(T)$.

Si on examine l'équation (5.1) on voit que $B_{\epsilon}(T)$ est en fait la moyenne thermodynamique de $a(r)$. Si on peut mesurer $B_{\epsilon}(T)$ à plusieurs températures, on peut obtenir expérimentalement l'expression de $a(r)$. Nous avons donc mesuré B_{ϵ} de l'Hélium, du Néon et de l'Argon à différentes températures afin d'avoir plus d'informations sur $a(r)$. Dans le cadre de ce travail,

nous avons décidé d'adopter la représentation semi-empirique de $a(r)$ telle qu'exprimée par quelques auteurs^{(35),(36)}.

$$a(r) = \frac{A_6}{r^6} - \lambda_t \text{EXP}(-r/r_t) \quad (5.2)$$

où A_6 , λ_t et r_t sont des constantes

Le terme A_6/r^6 est prédit par la théorie alors que le terme $\text{EXP}(-r/r_t)$ est une forme empirique pour représenter les interactions à courte distance.

Les calculs ab initio donnent l'expression numérique de $a(r)$ pour différentes distances internucléaires (r). De là, Fromhold⁽³⁵⁾ a déduit les valeurs de A_6 , λ_t et r_t qui reproduisent le mieux chacun des calculs théoriques. De façon similaire, dans le cas du spectre Raman polarisé, les expérimentateurs^(13, 7, 8, 9, 10) ajustent les paramètres A_6 , λ_t , r_t , afin d'approcher le plus possible leurs points expérimentaux. Avec une telle expression empirique de $a(r)$ on a donc une façon facile et rapide de comparer entre eux les différents calculs et les mesures expérimentales. En ayant la forme du potentiel et les valeurs de A_t , λ_t et r_t notre programme INCAR calcule la valeur de B_e à différentes températures telle que prédite par chaque modèle. On peut alors comparer nos valeurs expérimentales avec les prédictions de chaque modèle. Examinons maintenant chaque gaz en détail.

5.2 Hélium

Un gaz très important à étudier est l'hélium. En effet comme il ne compte que deux électrons, les calculs ab initio de polarisabilité sont relativement faciles à effectuer. L'hélium est donc un gaz qui a été étudié par beaucoup d'auteurs. Malheureusement c'est un gaz qui est difficile de mesurer expérimentalement car la valeur de B_E est très faible. Au tableau 5.1 on retrouve nos valeurs expérimentales comparées avec les mesures d'autres auteurs ainsi qu'avec les calculs théoriques.

On remarque que notre valeur n'est pas en accord avec celle annoncée par Kirouac et Bose⁽⁶⁾. Ceci est probablement due au fait que Kirouac et Bose ont également trouvé la valeur de C_E . Donc, leur valeur de B_E ne contient pas de contribution dûe aux collisions entre trois molécules (C_E) ou plus.

Comme nous n'avons pas mesuré C_E , notre valeur de B_E contient une contribution de C_E (collision de trois molécules). Comme cette contribution est négative (C_E est négatif) on peut s'attendre à ce que notre valeur de B_E soit plus négative que celle annoncée par Kirouac et Bose.

TABLEAU 5.1

VALEURS EXPERIMENTALES ET CALCULEES DU B_{ϵ} DE L'HELIUM

Réf.	Méthode	Λ_6	λ_t	r_t	B_{ϵ} ($\text{cm}^6/\text{mole}^2$)		Région d'intégration	
		(a_0^9)	a_0^3	(a_0)	303°K	77°K		
	DID	10.5	0	0	.003	.003	$r > 6.5 a_0$	
Certain et Fortune	9	VAR	38.97	0	0	.010	.010	$r > 6.5 a_0$
O'Brien et al	15	SCF	38.97	12.14	0.7	-.083	-.054	$r > 3 a_0$
Fortune et Certain	36	SCF	{ 9.24 0	{ 0 12.9	{ 0 0.69	-.090	-.055	$r > 6.5 a_0$ $r < 6.5 a_0$
Kress et Kosak	17	SCF	38.97	17.59	0.67	-.089	-.057	$r > 3.5 a_0$
Dacre	18	CI	38.97	61.23	0.55	-.055	-.025	$r > 3 a_0$
Frommhold	35	CILS	39	75.0	0.55	-.075	-.037	$r > 3.6 a_0$
Orcutt et Cole	5	EXP				-.06±.04		
Kirouac et Bose	6	EXP				-.059±.009		
Nos Valeurs	EXP					-.086±.005	-.057±.005	

où DID: Dipole induit dipole;

VAR: Variationnel;

SCF: Champ self-consistant;

CI: Configuration d'interaction;

CILS: Diffraction, induite par collision, de la lumière;

EXP: Mesure expérimentale par la méthode d'expansion.

A 77°K nous avons trouvé une valeur de B_{ϵ} de $-.057 \pm .005 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. Ici aussi, nous n'avons pu trouver un C_{ϵ} , donc la valeur de B_{ϵ} annoncée est peut-être un peu trop négative. Cependant, on peut voir que la valeur de B_{ϵ} devient plus positive lorsque la température diminue. Un tel comportement est normal, en effet lorsque la température diminue les collisions entre molécules sont moins fortes. Donc, en moyenne, les molécules vont être moins souvent très près l'une de l'autre, c'est à dire dans la région où $a(r)$ est négatif. On peut donc s'attendre à ce que la valeur de B_{ϵ} à basse température soit moins négative que celle à haute température ce qui est exactement ce que nous observons.

Comparons maintenant nos résultats avec différents calculs théoriques. Au tableau 5.1 on a pour certains calculs théoriques les paramètres A_6 , λ_t , r_t . Ces paramètres sont soit directement donnés par les auteurs, soit calculés par Frommhold⁽³⁵⁾ à partir des valeurs numériques de polarisabilité calculées par la théorie. Pour chaque série de paramètres nous avons calculé, grâce au programme INCAR, la valeur de B_{ϵ} à 303 et 77°K en nous servant du potentiel MSV⁽⁴¹⁾ (voir appendice E). On voit que tous les calculs utilisant le champ self-consistant (self-consistant field) (SCF) sont en accord avec nos valeurs. Récemment, Dacre⁽⁴²⁾ a effectué un calcul en tenant compte de la corrélation

électronique lorsque les atomes étaient près l'un de l'autre mais sans recouvrement d'orbitales (configuration d'interaction). Cette contribution est positive. Il trouve donc pour B_{ϵ} une valeur de $-.062 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$.

En mesurant la lumière polarisée du spectre Raman de la lumière diffractée induite par collision (CILS) Frommhold⁽³⁵⁾ a pu mesurer la trace du diatome d'hélium. Les valeurs de λ_t et r_t qui reproduisent le mieux ces résultats sont indiquées sur le tableau 5.1. On y voit que les valeurs de B_{ϵ} à 303°K et 77°K déduites de ces paramètres sont trop positives pour concorder avec nos mesures.

5.3 Néon

Nous avons mesuré B_{ϵ} du néon à deux températures, à 303°K et à 77°K. Pour les mêmes raisons que l'hélium on peut s'attendre à ce que la valeur de B_{ϵ} à 77°K soit plus positive que celle à 303°K. Nous avons effectivement mesuré une variation de B_{ϵ} avec la température et dans la direction attendue. En effet le B_{ϵ} passe de $-.17 \pm .01 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ à 303°K à $-.112 \pm .006 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ à 77°K. Nous présentons au tableau 5.2 les diverses mesures expérimentales et calculs effectués pour le Néon.

TABLEAU 5.2

VALEURS EXPERIMENTALES ET CALCULEES DU B_E DU NEON

	Réf.	Méthode	A_6 (a_0^9)	λ_t (a_0^3)	r_t (a_0)	B_E cm ⁶ /mole ²		Région d'intégration
						303	77	
Kress et Kosak	17	SCF	224	115	.626	-.11	-.08	4.34 < R < 5.67
Dacre	21	CI	—	—	—	-.15	—	—————
Frommhold	35	CILS	224	65	.7	-.17	-.13	4.34 < R < 5.67
Orcutt et Cole	5	EXP	—	—	—	-.3±.1	—	—————
Nos Valeurs		EXP	—	—	—	-.17±.01	-.112±.006	—————

Où: SCF: Champ self consistant

CI: Configuration d'interaction

CILS: Diffraction, induite par collision, de la lumière

EXP: Mesures expérimentales par la méthode d'expansion.

La polarisabilité du diatome de néon a été calculée, en utilisant la méthode SCF, par Kress et Kosak⁽¹⁷⁾ et récemment par Dacre⁽²¹⁾. L'atome de néon étant plus complexe que celui d'hélium, les calculs SCF sont plus difficiles à effectuer. Le calcul de Kress et Kosak⁽¹⁷⁾ donne des valeurs de B_{ϵ} à 303°K et à 77°K qui sont assez loin de nos mesures. Par contre, le calcul de Dacre⁽²¹⁾ qui lui tient compte de la configuration d'interaction, produit un B_{ϵ} à 303°K qui se rapproche sensiblement de notre valeur.

Frommhold⁽³⁵⁾ en analysant le spectre Raman polarisé peut déduire les valeurs de λ_t et r_t qui rendent mieux compte de ses points expérimentaux. Les valeurs de B_{ϵ} à 303°K et 77°K déduites de ces paramètres sont en accord avec nos propres mesures. Cependant, il faut souligner, que dans de tels calculs, la valeur de B_{ϵ} trouvée est fortement dépendante de la région d'intégration choisie.

On constate donc que pour le néon, même si les calculs théoriques et les mesures prises par CILS se rapprochent de nos mesures expérimentales, il faut être prudent car la concordance n'est pas parfaite et surtout, les calculs dépendent beaucoup de la région d'intégration.

5.4 Argon

Nous avons mesuré le B_{ϵ} de l'argon à 303°K et à 192°K. Nos résultats ainsi que les mesures et les calculs d'autres auteurs sont rassemblés dans le tableau 5.3.

On remarque que notre valeur à 303°K est beaucoup plus élevée que celle de Bose et Cole⁽²⁴⁾. Cependant, Bose et Cole ont travaillé à des pressions trop faibles pour pouvoir mesurer C_{ϵ} . Donc leur valeur de B_{ϵ} contient une contribution de C_{ϵ} , or cette contribution est négative car C_{ϵ} est négatif. On s'attend donc à ce que leur valeur de B_{ϵ} soit un peu trop faible. Pour vérifier cela nous avons retranché certains de nos points expérimentaux jusqu'à ce que la plage de densité où les mesures ont été prises corresponde à celle de Bose et Cole⁽²⁴⁾. La valeur de B_{ϵ} que nous obtenons alors est de $0.65 \pm .05 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ qui est en parfait accord avec la valeur de Bose et Cole.

La molécule d'argon étant encore plus compliquée que celle du néon aucun des calculs théoriques effectués jusqu'à présent n'est satisfaisant. Signalons les calculs SCF de Lallemant⁽²²⁾ et de Dacre⁽²³⁾. Comme on voit au tableau 5.3 ces calculs produisent une valeur de B_{ϵ} beaucoup trop faible.

TABLEAU 5.3

VALEURS EXPERIMENTALES ET CALCULEES DU B_{ϵ} DE L'ARGON

	Réf.	Méthode	A_6 (a_0^9)	λ_t (a_0^3)	r_t (a_0)	B_{ϵ} cm ⁶ /mole ² 303°K 192°K	Région d'intégration
Lallemand	22	SCF	—	—	—	0.038 —	—————
Dacre	23	SCF	—	—	—	0.048 —	—————
Proffitt	40	CILS	9665	860	0.764	0.59 0.69	4 < r < 20
Bose et Cole	24	EXP	—	—	—	0.72±.12 —	—————
Nos Valeurs		EXP	—	—	—	1.23±.05 1.1 ±.2	—————

On voit que le calcul SCF n'est pas bien adapté au cas de l'argon. La situation est encore pire pour le krypton où le calcul SCF effectué par Dacre⁽²⁵⁾ donne un B_{ϵ} de $0.343 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$ alors que la valeur expérimentale de Orcutt et Cole⁽⁵⁾ est de $6.2 \pm 0.3 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$. On constate que pour les gaz atomiques lourds, la valeur théorique est beaucoup plus faible que la valeur mesurée.

En mesurant la partie polarisée du spectre Raman de l'argon, Frommhold a déterminé les coefficients λ_t et r_t satisfaisant le mieux à ses mesures. A la table 5.3 on voit ces coefficients avec les valeurs de B_{ϵ} associées.

Là aussi, la valeur de B_{ϵ} associée à ces paramètres est plus faible que notre valeur expérimentale.

On constate donc qu'il existe présentement beaucoup de confusion entre les calculs théoriques, les mesures par (CILS) et les mesures diélectriques de B_{ϵ} . Des mesures supplémentaires de B_{ϵ} à d'autres températures contribueraient à éclaircir davantage la situation.

APPENDICE A

Dérivation d'une autre forme de l'équation de Clausius-Mossotti

L'équation de Clausius-Mossotti est exprimée sous la forme

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots \quad (\text{A.1})$$

où A_{ϵ} , B_{ϵ} et C_{ϵ} ont déjà été définis au chapitre I.

Remanions cette équation pour avoir une forme plus simple.

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - 1 = A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots - 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{-3}{\epsilon+2} = A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots - 1 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\epsilon+2}{3} = \frac{1}{1 - (A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots)} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon+2}{3} = & 1 + (A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots) + (A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots)^2 \\ & + (A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots)^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon+2}{3} = & 1 + (A_{\epsilon} d + B_{\epsilon} d^2 + C_{\epsilon} d^3 + \dots) + (A_{\epsilon}^2 d^2 + 2A_{\epsilon} B_{\epsilon} d^3 + \dots) \\ & + (A_{\epsilon}^3 d^3 + \dots) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\epsilon+2}{3} - 1 = A_{\epsilon} d + (B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^2) d^2 + (C_{\epsilon} + 2A_{\epsilon} B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^3) d^3 + \dots \quad (\text{A.7})$$

$$\epsilon - 1 = 3[A_{\epsilon} d + (B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^2) d^2 + (C_{\epsilon} + 2A_{\epsilon} B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^3) d^3 + \dots] \quad (\text{A.8})$$

$$\epsilon - 1 = A'_\epsilon d + B'_\epsilon d^2 + C'_\epsilon d^3 + \dots \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} A'_\epsilon &= 3A_\epsilon \\ B'_\epsilon &= 3(B_\epsilon + A_\epsilon^2) \\ C'_\epsilon &= 3(C_\epsilon + 2A_\epsilon B_\epsilon + A_\epsilon^3) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

L'équation (A.9) est équivalente à l'équation de Clausius-Mossotti.

APPENDICE B

Traitement des données

Tout le système de traitement des données est informatisé. Après avoir pris nos différentes mesures expérimentales avec leurs incertitudes, nous soumettons ces paramètres au programme JACTRI qui calcule les coordonnées de chaque point expérimental et les incertitudes sur ces coordonnées. Ensuite, le programme TRIG pondère chaque point selon l'incertitude associée à la valeur de l'ordonnée (Y). Ce poids est égal au rapport $\Delta Y_{\max} / \Delta Y_i$ où ΔY_{\max} est l'incertitude maximale rencontrée dans le groupe de points traités et ΔY_i est l'incertitude sur Y du point considéré. Les points expérimentaux ainsi pondérés sont ensuite soumis au programme MCAREGC qui calcule, pour un polynôme donné, les paramètres de ce polynôme de telle sorte que la courbe polynomiale se rapproche le plus possible des points expérimentaux.

Les programmes JACTRI et TRIG ont été développés à l'UQTR par M. Christian Pépin. Le programme MCAREGC a été originellement mis au point à l'université Brown par le groupe du professeur R.H.Cole. Il fut ensuite modifié par M. Jerzy Sochanski du centre de calcul de l'UQTR puis par M. Christian Pépin.

APPENDICE C

Calcul de A_ϵ et B_p et leurs incertitudes

A la section (4.3) nous avons vu que l'équation de travail pour la détermination de A_ϵ et B_p était

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_p) \frac{P}{RT} + \dots \quad (C.1)$$

Nous mesurons ϵ , P et T . On calcule ensuite chaque point expérimental en posant

$$Y = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} \quad X = \frac{P}{RT}$$

On calcule aussi les incertitudes sur Y et X à partir des incertitudes sur ϵ , P et T . On soumet ces paires (X,Y) au programme des moindres carrés qui calcule les coefficients K et m de la courbe

$$Y = K + mX \quad (C.2)$$

ainsi que la déviation standard de chaque coefficient et du polynôme.

En comparant (C.1) et (C.2) on voit immédiatement que $A_\epsilon = K$.

Par exemple, pour l'hélium le TABLEAU 4.5 nous donne
 $A_\epsilon = K = 0.5185 \text{ cm}^3/\text{mole}.$

Mais, à la section 4.2 nous avons vu que nous devons tenir compte des facteurs de correction. Du tableau 4.2a on tire comme facteur de correction $+0.0016 \text{ cm}^3/\text{mole}$. La valeur corrigée de A_ϵ est donc $A_\epsilon(\text{corr}) = 0.5202 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

L'incertitude sur A_ϵ est calculée en prenant trois déviations standard de K (σ_k) Dans notre exemple $\sigma_k = 7.7 \times 10^{-5}$ donc

$$\Delta A_\epsilon = 3\sigma_k \approx 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (\text{C.3})$$

On a alors

$$A_\epsilon(\text{corr}) = 0.5202 \pm .0002 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

De (C.1) et (C.2) nous avons également

$$m = B_\epsilon - A_\epsilon B_p \quad (\text{C.4})$$

Donc,

$$B_p = \frac{B_\epsilon - m}{A_\epsilon} \quad (\text{C.5})$$

Par une autre expérience, nous connaissons déjà B_ϵ et A_ϵ a été calculé précédemment, m est donné par le polynôme. Donc, on peut calculer B_p .

Dans notre exemple $m = -7.1$ et $B_{\epsilon} = -.086 \pm .005$. Donc

$$B_p = \frac{-.086 + 7.1}{0.5202} = 13 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (\text{C.6})$$

En dérivant (C.5) on obtient

$$\Delta B_p = \frac{\Delta B_{\epsilon} + \Delta m}{A_{\epsilon}} + \frac{(B_{\epsilon} - m) \Delta A_{\epsilon}}{A_{\epsilon}^2} \quad (\text{C.7})$$

Où Δm est donné par trois fois la déviation standard polynomiale sur m (σ_m)

$$\Delta m = 3\sigma_m$$

Du tableau (4.5) on a $\sigma_m = 0.19$ donc $\Delta m = 0.57$ On

connait $\Delta B_{\epsilon} = 5 \times 10^{-3}$ et $\Delta A_{\epsilon} = 2 \times 10^{-4}$

L'expression (C.7) devient

$$\Delta B_p = \frac{5 \times 10^{-3} + 0.57}{0.52} + \frac{(-.086 + 7.1) 2 \times 10^{-4}}{0.27}$$

$$\Delta B_p \simeq \frac{0.57}{0.52} \simeq 1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Donc,

$$B_p = 13 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

APPENDICE D

Calcul de B_ϵ et C_ϵ et de leurs incertitudes

Au chapitre 4 on a vu que l'équation de travail pour la détermination de B_ϵ et C_ϵ par la méthode d'expansion de Buckingham était

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1-1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2-1)} = & \frac{-B'_\epsilon}{2(A'_\epsilon)^2} [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)] + \\ & \frac{1}{2} \left[\frac{(B'_\epsilon)^2}{(A'_\epsilon)^4} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{(A'_\epsilon)^3} \right] [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]^2 \end{aligned} \quad (D.1)$$

Les mesures expérimentales nous donnent les valeurs de $Y = D_A/C_0(\epsilon_1-1) + D_B/C_0(\epsilon_2-1)$ et $X = [(\epsilon_1-1) + (\epsilon_2-1)]$. En soumettant ces paires (X,Y) au programme des moindres carrés, celui-ci calcule les coefficients A^{cal} et B^{cal} du polynôme

$$Y = A^{\text{cal}}X + B^{\text{cal}}X^2 \quad (D.2)$$

ainsi que les incertitudes sur les coefficients

En comparant D.1 et D.2 on voit que

$$A^{\text{cal}} = \frac{-B'_\epsilon}{2(A'_\epsilon)^2} \quad \text{et} \quad B^{\text{cal}} = \frac{1}{2} \left[\frac{(B'_\epsilon)^2}{(A'_\epsilon)^4} - \frac{3}{4} \frac{C'_\epsilon}{(A'_\epsilon)^3} \right] \quad (D.3)$$

où, de l'équation 2.18 on sait que

$$\begin{aligned} A'_\epsilon &= 3A_\epsilon \\ B'_\epsilon &= 3(B_\epsilon + A_\epsilon^2) \\ C'_\epsilon &= 3(C_\epsilon + 2A_\epsilon B_\epsilon + A_\epsilon^3) \end{aligned} \quad (D.4)$$

D.1 Détermination de B_ϵ et de son incertitude

De (D.3) et (D.4) on obtient

$$A^{cal} = - \frac{(A_\epsilon^2 + B_\epsilon)}{6 A_\epsilon^2} \quad (D.5)$$

$$\text{Donc, } B_\epsilon = - A_\epsilon^2 (6A^{cal} + 1) \quad (D.6)$$

Par exemple, pour l'argon à 303^oK nous avons déjà obtenu $A_\epsilon = 4.142 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Du tableau (4.49) on tire que $A^{cal} = -.1788$.

En plaçant ces valeurs dans D.6 on obtient

$$B_\epsilon = 1.25 \text{ cm}^6/\text{mole}^2 \quad (D.7)$$

De la table 4.2b on obtient le facteur de correction qui est $-.02 \text{ cm}^3/\text{mole}$. La valeur finale est donc

$$B_\epsilon(\text{corr}) = 1.23 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$$

En dérivant (D.6) on obtient

$$\Delta B_\epsilon = A_\epsilon^2 6 \Delta A^{cal} + 2(6A^{cal} + 1) A_\epsilon \Delta A_\epsilon \quad (D.8)$$

On connaît déjà A_ϵ, A^{cal} et $\Delta A_\epsilon = .002$. Pour ΔA^{cal} on prend trois fois la déviation standard de A^{cal}

$$\Delta A^{cal} = 3 \sigma_{A^{cal}} \quad (D.9)$$

Du tableau (4.49) on tire $\sigma_{A^{cal}} = 1.3 \times 10^{-4}$ donc $\Delta A^{cal} \approx 4 \times 10^{-4}$

En posant ces valeurs dans (D.8) on trouve

$$\Delta B_{\epsilon} = 0.050 + 0.001$$

Donc l'incertitude retenue sur B_{ϵ} est de

$$\Delta B_{\epsilon} \approx .05 \text{ cm}^6 / \text{mole}^2$$

On obtient pour B_{ϵ}

$$B \text{ (corr)} = 1.23 \pm .05 \text{ cm}^6 / \text{mole}^2 \quad (\text{D.10})$$

D.2 Détermination de C_{ϵ} et de son incertitude

De D.3 et D.4 on a

$$B^{cal} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{A_{\epsilon}^2 + B_{\epsilon}}{9A_{\epsilon}^4} \right)^2 - \left(\frac{C_{\epsilon} + 2A_{\epsilon}B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^3}{12A_{\epsilon}^3} \right) \right]$$

En remaniant on obtient

$$C_{\epsilon} = -24 A_{\epsilon}^3 B^{cal} + \frac{A_{\epsilon}^3}{3} + \frac{2}{3} A_{\epsilon} B_{\epsilon} + \frac{4}{3} \frac{B_{\epsilon}^2}{A_{\epsilon}} \quad (\text{D.11})$$

Nous connaissons $A_{\epsilon} = 4.142$, $B_{\epsilon} = 1.23$ et du tableau (4.49)
 $B^{\text{cal}} = 0.057$

$$C_{\epsilon} = -97.2 + 23.7 + 3.4 + .5$$

$$C_{\epsilon} = -69.6 \text{ cm}^9/\text{mole}^3 \quad (\text{D.12})$$

En dérivant (D.11) on a

$$\begin{aligned} \Delta C_{\epsilon} = & 24A_{\epsilon}^3 \Delta B^{\text{cal}} + 72B^{\text{cal}} A_{\epsilon}^2 \Delta A_{\epsilon} + A_{\epsilon}^2 \Delta A_{\epsilon} + \frac{2}{3} (A_{\epsilon} \Delta B_{\epsilon} + B_{\epsilon} \Delta B_{\epsilon}) \\ & + \frac{4}{3} \left(\frac{2B_{\epsilon} \Delta B_{\epsilon}}{A_{\epsilon}} - \frac{B_{\epsilon}^2 \Delta A_{\epsilon}}{A_{\epsilon}^2} \right) \end{aligned} \quad (.13)$$

On prend $\Delta B^{\text{cal}} = 3\sigma_{B^{\text{cal}}}$, de la table (4.49) on a $\sigma_{B^{\text{cal}}} = 3.6 \times 10^{-4}$
 Donc, $\Delta B^{\text{cal}} = 10^{-3}$. Alors que l'on sait que $\Delta A_{\epsilon} = 2 \times 10^{-3}$ et
 $\Delta B_{\epsilon} = 5 \times 10^{-2}$.

L'équation (D.13) devient

$$\Delta C_{\epsilon} = 1.7 + .1 + .03 + \frac{2}{3}(.2 + .06) + \frac{4}{3}(.3 + .0002)$$

$$\Delta C_{\epsilon} \approx 2$$

APPENDICE E

Potentiel utilisé

Pour effectuer l'intégrale (1.40) qui nous donne la valeur de B_ϵ à une température donnée, nous avons besoin du potentiel intermoléculaire V_{12} . Or, le potentiel Lennard-Jones (6-12) n'est plus considéré comme suffisamment valable pour effectuer des calculs précis. Nous avons donc adopté les potentiels qui sont généralement considérés comme les plus acceptables. Pour l'Hélium nous avons utilisé le potentiel HFDHE2. Ce potentiel a la forme

$$V(r) = \frac{\epsilon}{k} V(x)$$

$$\text{où } V(x) = A \exp(-\gamma x) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) F(x)$$

$$\begin{aligned} \text{et } F(x) &= \exp\left\{-\left[\frac{D}{x} - 1\right]^2\right\} & x < D \\ &= 1 & x \geq D \end{aligned}$$

on pose

$$x = \frac{r}{r_m}$$

A partir des résultats expérimentaux, Aziz et al⁽⁴¹⁾ ont dérivé les valeurs de ces coefficients.

Ce sont

$$A = 0.5448504 \times 10^6$$

$$\gamma = 13.353384$$

$$C_6 = 1.3732412$$

$$C_8 = 0.4253785$$

$$C_{10} = 0.1781$$

$$D = 1.241314$$

$$r_m = 5.607386 a_0$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 10.9$$

$$\text{où } a_0 = 0.52917706 \times 10^{-10} \text{ m} = \text{rayon de Bohr}$$

Pour le Néon nous avons utilisé le potentiel MSV tel que donné par SISKa et al⁽⁴³⁾

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{k} f(X) \quad \text{où } X = \frac{r}{r_m}$$

et

$$f(X) = \exp[-2\rho(x-1)] - 2\exp[-\rho(x-1)] \quad 0 \leq X \leq X_3$$

$$= B_1 + (x - x_3) \{ B_2 + (x - x_4) [B_3 + (x - x_3) B_4] \} \quad X_3 < X < X_4$$

$$= -\frac{H_6}{X^6} - \frac{H_8}{X^8} \quad X_4 \leq X < \infty$$

Les valeurs des différents paramètres sont également données par SISKI et al.⁽⁴³⁾ Pour l'Argon, la même forme de potentiel fut utilisée et nous avons pris les valeurs des coefficients tels que donnés par Parson et al.⁽⁴⁴⁾

	Néon	Argon
ϵ/k	45.85	144.44
ρ	6.93	6.692
X_3	1.1	1.11856
X_4	1.4	1.4
B_1	-.75	-.7
B_2	1.87	1.7525
B_3	-5.185	-5.4197
B_4	5.797	8.9001
H_6	1.282	1.237
H_8	0.278	0.62757
r_m	$5.725872a_0$	$7.02a_0$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- P.F. Mossotti, Bibl. Univ. Modena 6, 193 (1847)
- 2- R. Clausius, Die Mechanische Wärmtheorie, Vol.II, Braunchwerch (1879)
- 3- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday soc., 51, 1029 (1955).
- 4- A.D. Buckingham, Trans. Faraday soc., 51, 1173 (1955)
- 5- R.H. Orcutt et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46, 697 (1967)
- 6- S. Kirouac et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 64, 1580 (1976)
- 7- L. Jansen et P. Mazur, Physica 21, 193 (1955)
- 8- A.D. Buckingham, Trans. Faraday soc. 52, 1035 (1956)
- 9- P.R. Certain et P.J. Fortune, J. Chem. Phys. 55, 5818 (1971)
- 10- W. Kolos et L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 46, 1426 (1967)
- 11- AL. Ford et J.C. Browne, Phys. Rev. A. 7, 418 (1973)
- 12- D.B. DuPré et J.P. McTague, J. Chem. Phys. 50, 2024 (1969)
- 13- T.K. Lim et Al, J. Chem. Phys. 52, 3831 (1970)
- 14- A.D. Buckingham et R.S. Watts, Molec. Phys. 26, 7 (1973)
- 15- E.F. O'Brien et Al., Phys. Rev. A. 8, 690 (1973)

- 16- P.J. Fortune et P.R. Certain, J. Chem. Phys. 61, 2620 (1974)
- 17- J.W. Kress et J.J. Kosak, J. Chem. Phys. 66, 4516 (1977)
- 18- P.D. Dacre, Molec. Phys. 36, 541 (1978)
- 19- P.D. Dacre, Molec. Phys. 45, 17 (1982)
- 20- M. Lallemand et D. Vidal, J. Chem. Phys. 66, 4776 (1977)
- 21- P.D. Dacre, Can. J. Phys. 59, 1439 (1981)
- 22- P. Lallemand et Al., Molec. Phys. 27, 1029 (1974)
- 23- P.D. Dacre, Molec. Phys. 45, 1 (1982)
- 24- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52, 140 (1970)
- 25- P.D. Dacre, Molec. Phys. 47, 193 (1982)
- 26- R.H. Orcutt et R.H. Cole, Physica 31, 1779 (1965)
- 27- E.S. Burnett, J. Applied Mechanics A3, 136 (1936)
- 28- D.R. Johnston et Al., J. Chem. Phys. 33, 1310 (1960)
- 29- H. Sutter et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52, 132 (1970)
- 30- A.D. Buckingham et Al., J. Chem. Phys. 52, 5960 (1970)
- 31- D. Vidal et M. Lallemand, J. Chem. Phys. 64, 4293 (1976)
- 32- R.R. Teachout et R.T. Pack, At. Data. 3, 195 (1971)
- 33- J.H. Dymond et E.B. Smith, Tables of Virial coefficients of gases, Clarendon Press, Oxford (1969)

- 34- R. Coulon et Al., Can. J. Phys. 59, 1555 (1981)
- 35- L. Frommhold, Adv. Chem. Phys. 46, 1 (1981)
- 36- P.J. Fortune et P.R. Certain, J. Chem. Phys. 61, 2620 (1974)
- 37- M.H. Proffitt et L. Frommhold, J. Chem. Phys. 72, 1377 (1980)
- 38- M.H. Proffitt et L. Frommhold, Phys. Rev. Let. 42, 1473 (1979)
- 39- L. Frommhold et M. H. Proffitt, Phys. Rev. A. 21, 1249 (1980)
- 40- M.H. Proffitt et Al., Can. J. Phys. 59, 1459 (1981)
- 41- R.A. Aziz et Al., J. Chem. Phys. 70, 4330 (1979)
- 42- P.D. Dacre, Molec. Phys. 45, 17 (1982)
- 43- P.E. Siska et Al., J. Chem. Phys. 55, 5762 (1971)
- 44- J.M. Parson et Al., J. Chem. Phys. 56, 1511 (1972)